T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HIZLI KURUYAN SU BAZLI KAPLAMA MALZEMELERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Mahir KAPLAN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2018

Bu çalışma 14.12.2018 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Tunçer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Eğitim hayatım sırasında ve tez çalışmam boyunca gösterdiği her türlü destek, rehberlik ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Denemelerim ve araştırmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Organik Kimya San. Tic. A.Ş. ve Ar-Ge merkezine çok teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım süresince desteğini hiç bir zaman eksik etmeyen sevgili ailem sonsuz teşekkürler.

Aralık 2018 Mahir KAPLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU 3
2.1.1. Monomer 4
2.1.2. Yüzey aktif madde 4
2.1.3. Başlatıcı 5
2.1.4. Tampon 5
2.1.5. Zincir Transfer Ajanı 6
2.1.6. Dispersiyon Ortamı (Su) 6
2.2. ALKALİ ÇÖZÜNÜR REÇİNE (AÇR) 6
2.3. PARTİKÜL BOYUTU DAĞILIMI 7
2.3.1 Hazırlama yöntemleri 9
2.3.1.1. Harmanlama *10*
2.3.1.2. Ardıl ekstraksiyon *10*
2.3.1.3. Yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu *10*
2.4. FİLM OLUŞUMU 11
3.1.1. Kuruma 13
3.1.2. Deformasyon 13
3. MALZEME VE YÖNTEM **15**
3.1. KİMYASAL MADDELER 15
3.1.1. Monomerler 15
3.1.2. Diğer Kimyasallar 15
3.2. HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ 15

3.2.1. AÇR (Alkali Çözünür Reçine) hazırlamakta kullanılan Monomer (MMA / MAA / EA, ST, EHA, ACN, BA) Emülsiyonlarının Hazırlanması 15
3.2.2. Polimer hazırlamakta kullanılan Monomer (BA / MMA, ST, EA) Emülsiyonlarının Hazırlanması 17
3.2.3. Başlangıç (İlk) ve Gecikmeli Başlatıcının Hazırlanması 17
3.3. ÜRÜNLERİN HAZIRLANMASI 17
3.3.1. AÇR' lerin Hazırlanması 17
3.3.2. Polimerlerin Hazırlanması 18
3.3.3. Su Bazlı Boya Formülasyonunun Hazırlanması 18
3.4. ANALİZ VE ENSTRÜMANTASYON 20
3.4.1. Spektral Analiz: Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) 20
3.4.2. Termal Analiz: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 20
3.4.3. VOC ve Serbest Monomer Analizi: Gaz Kromatografisi (GC) 20
3.4.4. Partikül Boyutu Analizi (PBD) 20
3.4.5. Optik Analiz: Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) 20
3.4.6. Molekül Ağırlığı Analizi: Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) 21
3.4.7. Reolojik Analiz: Reometre 21
3.4.8. Misel Oluşumu Tayini: Kritik Agregat Konsantrasyonu (KAK) 21
3.4.9. Yapısal Analiz: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR) 21
3.4.10. Kuruma Analizleri 21
3.4.11. Bulanıklık Tayini: Turbidimetre 21
3.4.12. Örtücülük Tayini 22
3.4.13. Islak Ovma Direnci 22
3.4.14. Parlaklık Tayini 23
3.4.15. Renk Şiddeti 23
3.4.16. Yapışma Testi 24
3.4.17. Donma testi 24
3.4.18. Diğer Analizler ve Hesaplamalar 24
4. BULGULAR 26
4.1. ALKALİ ÇÖZÜNÜR REÇİNE SONUÇLARI 26
4.2. POLİMER SONUÇLARI 37
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 67
KAYNAKLAR 71
ÖZGEÇMİŞ 74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Katı madde içeriğinin bir fonksiyonu olarak lateksin 20 s^{-1}'lik bir sabit kesme hızında viskozitesi (katı madde yüzde olarak gösterilmiştir) 8

Şekil 2.2: Bimodal partikül büyüklüğüne sahip polimerlerde, büyük partiküllerin küçük partiküllere oranının iki farklı "karışım" için 2-boyutlu gösterimi. (R1>R2) 8

Şekil 2.3: Lateks film oluşum proses şeması. 12

Şekil 4.1: Deneme 13 (AÇR-N)'e ait DSC grafiği. 28

Şekil 4.2: Farklı MAA oranına sahip ST/MMA bazlı AÇR'nin alkalide çözünme sonrası görüntüleri. 29

Şekil 4.3: Farklı MAA oranına sahip EA/MMA bazlı AÇR'nin alkalide çözünme sonrası görüntüleri. 29

Şekil 4.4: Suda çözünürlükleri farklı olan komonomerlerle sentezlenen AÇR'nin alkalide çözünme sonrası görüntüleri. 30

Şekil 4.5: Monomer türü, sudaki çözünürlük ile bulanıklık değişimi. 30

Şekil 4.6: MAA oranı ile iki gruptaki (ST ve EA) ürünlerin bulanıklıklarının değişimi. 30

Şekil 4.7: MMA/MAA/ST bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları. 31

Şekil 4.8: MMA/MAA/EA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları. 32

Şekil 4.9: MMA/MAA/EHA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları. 32

Şekil 4.10: MMA/MAA/ACN bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları. 33

Şekil 4.11: MMA/MAA/BA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları. 33

Şekil 4.12: MMA/MAA/EA monomer kompozisyonuna sahip AÇR'nin NMR spektrumları. 35

Şekil 4.13: MMA/MAA/ST monomer kompozisyonuna sahip AÇR'nin NMR grafikleri. 36

Şekil 4.14: MMA/MAA/ST AÇR'nin konsantrasyona bağlı yüzey gerilimi grafiği.(AÇR-N konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey gerliminin değişimi). 37

Şekil 4.15: EA bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/MMA(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.....39

Şekil 4.16: EA bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.....41

Şekil 4.17: ST bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/MMA(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.....43

Şekil 4.18: ST bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.....45

Şekil 4.19: AÇR'lerdeki MAA oranının polimerin ortalama partikül büyüklüğüne etkisi.....47

Şekil 4.20: %7 MAA içeren AÇR'ler ile hazırlanan BA/MMA(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin AÇR'de kullanılan fonksiyonel monomere (farklı hidrofilite) bağlı değişimi. 49

Şekil 4.21: %7 MAA içeren AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin AÇR'de kullanılan fonksiyonel monomere (farklı hidrofilite) bağlı değişimi 51

Şekil 4.22: AÇR'lerdeki monomer tipinin kullanıldığı polimerin ortalama partikül büyüklüğüne etkisi.....52

Şekil 4.23: EA bazlı ve %7 MAA içeren AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin katı madde miktarına bağlı değişimi.....54

Şekil 4.24: Deneme 191, 1 μm ve 0,5 μm TEM görüntüleri.....55

Şekil 4.25: BA/MMA bileşiminde hazırlanmış polimer ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.....56

Şekil 4.26: BA/ST bileşiminde hazırlanmış polimer ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları. 57

Şekil 4.27: BA/ST ve BA/MMA bileşiminde hazırlanan polimerlerin akış reogramı-100 [1/s].....58

Şekil 4.28: BA/ST ve BA/MMA bileşiminde hazırlanan polimerlerin akış reogramı-1000 [1/s].....58

Şekil 4.29: Zamana bağlı su absorban değerinin azalması. 59

Şekil 4.30: Farklı sürfaktanlar (AÇR – Anyonik) kullanılarak sentezlenen polimerlerde suyun zamana bağlı hacim fraksiyonu azalması. 60

Şekil 4.31: Farklı hidrofilitedeki polimerlerde suyun zamana bağlı hacim fraksiyonu azalması 61

Şekil 4.32: Farklı hidrofilitedeki polimerlerde film kazıma yöntemi ile kuruma zamanı kayıt cihazı değerleri.....62

Şekil 4.33: Farklı Tg değerlerine sahip polimerlerdeki suyun zamana bağlı hacim fraksiyonu 63

Şekil 4.34: Farklı Tg değerlerine sahip polimerlerdeki film kazıma yöntemi ile kuruma zamanları.....63

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Termal başlatıcıların bazı özellikleri. 5

Tablo 3.1: AÇR'ler kullanılarak polimer hazırlamada kullanılan monomer bileşimleri (toplam monomer esas alınarak, ağırlıkça %). 17

Tablo 3.2: Su bazlı boya formülasyonu. 19

Tablo 3.3: Örtücülük tayini sınıflandırma. 22

Tablo 3.4: Islak ovma direnci sınıflandırma. 23

Tablo 3.6: Parlaklık tayini sınıflandırma. 23

Tablo 3.7: Yapışma testi puanlandırma. 24

Tablo 4.1: Alkali çözünür reçine (AÇR) özellikleri. 27

Tablo 4.2: Farklı MAA oranına sahip ST/MMA bazlı AÇR'lerin alkalide çözünme sonrası turbidite değerleri. 29

Tablo 4.3: Farklı MAA oranına sahip EA/MMA bazlı AÇR'lerin alkalide çözünme sonrası turbidite değerleri. 29

Tablo 4.4: Suda çözünürlükleri farklı olan komonomerlerle sentezlenen AÇR'lerin alkalide çözünme sonrası turbidite değerleri. 30

Tablo 4.5: Monomerler özellikleri. 31

Tablo 4.6: EA ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/MMA(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar. 38

Tablo 4.7: EA ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/ST(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar. 40

Tablo 4.8: ST ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/MMA(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar. 42

Tablo 4.9: ST ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/ST(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar. 44

Tablo 4.10: AÇR'lerdeki MAA oranı ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü değişimi (Polimer: BA/MMA). 46

Tablo 4.11: AÇR'lerdeki MAA oranı ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü değişimi (Polimer: BA/ST). 46

Tablo 4.12: Sabit oranda MAA/MMA(7/80) ve %13 oranında farklı monomerler kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/MMA(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar. 47

Tablo 4.13: Sabit oranda MAA/MMA(7/80) ve %13 oranında farklı monomerler kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/ST(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar. 50

Tablo 4.14: AÇR'lerdeki monomer tipi (suda çözünürlük farklı) ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü değişimi (Polimer: BA/MMA). 52

Tablo 4.15: AÇR'lerdeki monomer tipi (suda çözünürlük farklı) ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü (hacimsel) değişimi (Polimer: BA/ST). 52

Tablo 4.16: Polimer özellikleri (BA/ ST 60:40), (Yüksek solid). 53

Tablo 4.17: Polimer özellikleri (BA/ MMA 60:40), (Yüksek solid). 54

Tablo 4.18: Farklı Tg değerlerine sahip polimerlerdeki kuruma zamanları. 63

Tablo 4.19: Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer (Orgal P 838 W) ve AÇR bazlı polimerin standartları. 65

Tablo 4.20: Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer (Orgal P 838 W) ve AÇR bazlı polimerlerin aynı boya formulasyonunda karşılaştırması. 66

Tablo 4.21: Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer (Orgal P 838 W) ve AÇR bazlı polimerlerin aynı boya formulasyonu için donma sonrası stabilite değerleri. 66

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

nm : Nanometre
µm : Mikrometre
^{o}C : Sıcaklık
L : Hacim
g : Kütle
Pa.s / cps : Viskozite
d : Partikül çapı
R : Partikül çapları oranı
φ : Hacim fraksiyonu
Da : Atomik kütle
ppm : Derişim
W : Ağırlık fraksiyonu
cm^{-1} : Dalga boyu

Kısaltmalar **Açıklama**

AA : Akrilik asit
ACN : Akrilonitril
AÇR : Alkali çözünür reçine
APS : Amonyum persülfat
ASTM : Amerikan test ve malzemeler derneği
BA : Butil akrilat
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EA : Etil akrilat
EHA : Etil hekzil akrilat
FTIR : Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
GC : Gaz kromatografi
GPC : Jel geçirgenlik kromatografi
HEC : Hidroksietil selüloz
ISO : Uluslararası standartlar teşkilatı

KMK : Kritik misel konsantrasyonu

KPS : Potasyum persülfat

MAA : Metakrilik asit

MFFT : Minimum film oluşum sıcaklığı

MMA : Metil metakrilat

NaPS : Sodyum persülfat

n-DDM : n-Dodesil merkaptan

NMR : Nükleer manyetik rezonans spektroskopi

NTU : Nefelometrik turbidite ünitesi

PBD : Partikül boyutu dağılımı

SANS : Dar açılı nötron saçılımı

ST : Stiren

TEM : Geçirimli elektron mikroskop

Tg : Camsı geçiş sıcaklığı

VAc : Vinil asetat

ZTA : Zincir transfer ajanı

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HIZLI KURUYAN SU BAZLI KAPLAMA MALZEMELERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Mahir KAPLAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Emülsiyon polimerizasyonu; su bazlı bir emülsiyon, en az bir monomer ve sürfaktan ile başlayan serbest radikal polimerizasyonu prosesidir. Polimerizasyon işlemi sırasında, sürfaktanlar partikül nükleasyonu için alanlar oluşturur, partikül büyüklüğünü kontrol eder ve partiküller oluştukça kolloidal stabiliteyi sağlar. Yüksek su duyarlılıkları nedeniyle, geleneksel anyonik sürfaktan içeren emülsiyon polimerleri suya karşı zayıf bir dirence sahiptir.

Alkali çözünür reçineler (AÇR'ler), hem hidrofobik kısımlara hem de karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplarına sahip olan spesifik tipte polimerik yüzey aktif maddelerdir. Geleneksel yüzey aktif maddeler esas olarak emülsiyon polimerlerinin stabilizasyonu için kullanılır. Bu durum ayrıca, lateks parçacıklarına elektrosterik stabilizasyon sağlayan alkali çözünür reçineler ile de elde edilebilir. Böylece, geleneksel yüzey aktif maddelerin miktarı azaltılabilir veya tamamen değiştirilebilir. Alkali çözülebilir reçineler, çıkarılabilir koruyucu kaplamalar, basınca duyarlı yapışkanlar, su bazlı grafik sanatları ürünleri, deri kaplamaları, kağıt kaplamaları ve inşaat malzemeleri gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir.

Bu çalışmada, bimodal partikül boyutu dağılımına sahip alkali çözünür reçine destekli emülsiyon polimerleri sentezlenmiştir. Aynı zamanda, bu tür emülsiyon polimerlerini üretmek için yöntem geliştirilmiş ve özellikle hızlı kuruma istenen uygulamalarda bu AÇR stabilize polimerin kullanımına ilişkin uygulamaları belirlenmiştir.

Bu doğrultuda, elde edilen emülsiyon polimerleri, özellikle hızlı kurumaya ihtiyaç duyulan uygulamalarda, örneğin hızlı kuruma sürelerine sahip boya bileşimlerinin yapımında, film oluşturma ve kaplama bileşimlerinde kullanılabilir.

Doktora tezinde, emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle, alkali çözülebilir reçine kullanılarak elde edilen polimerlerin partikül boyutu dağılımının kontrol edildiği yöntemler geliştirilmiştir. Böylelikle, monomodal ya da bimodal partikül boyutu dağılımına ve yüksek katı içeriğe sahip alkali çözünebilir reçine destekli emülsiyon polimerleri üretilmiştir.

Çalışmada farklı oranlarda MAA monomeri kullanılarak, MMA/EA, ST, EHA, ACN, BA bileşimlerinde AÇR'ler hazırlanmıştır. Ardından bu AÇR'ler kullanılarak; MMA/ST ve MMA/EA bazlı polimerler sentezlenmiştir. Ürünlerin FTIR spektroskopisi analizi, termal analizi (DSC), gaz kromatografisi (GC), partikül boyutu analizi (PBD), optik analizi (TEM), molekül ağırlığı analizi (GPC), reolojik analiz, yapısal analizleri (NMR) ile, alkali çözünür reçine ve polimerlerde kullanılan farklı hidrofilitedeki monomerlerin çözünürlük değerlerinin ve buna bağlı olarak farklandırılan partikül boyut dağılımının kuruma üzerine etkileri, analiz sonuçları ile birlikte bulgular kısmında verilmiştir.

AÇR sentezinde kullanılan MAA miktarı arttıkça, bu AÇR'ler tarafından üretilen polimerlerin önce büyük bir ortalama partikül boyutu dağılımına, daha sonra bimodal yapıya geçtiği, sonrasında dağılımın dar ve küçük tane boyutuna ulaştığı görüldü. AÇR'lerin çözünürlüğündeki azalma ile oluşan polimerlerin ortalama partikül boyutu arasında doğru orantılı bir şekilde artma olduğu bulundu.

Ayrıca, benzer MAA miktarlarına sahip AÇR kullanılarak oluşturulmuş, ancak yapıdaki ko-monomerin farklılaştırılmasıyla sentezlenen polimerlerin partikül boyutu dağılımı, kullanılan monomerin suda çözünürlüğüne bağlı olarak değişti. Suda çözünürlük arttıkça; bu monomerlere sahip AÇR'ler tarafından üretilen polimerler önce büyük bir ortalama partikül boyutu dağılıma, daha sonra bimodal yapıya geçtiği, sonrasında dağılım dar ve küçük tane boyutuna ulaştığı görüldü.

Yapılan çalışmada, geleneksel sürfaktanlı sistemler ile üretilen polimerlerin su tutucu özelliklerinin kuruma zamanını negatif olarak etkilemeleri nedeniyle, AÇR kullanılarak sentezlenen polimerin, geleneksel polimere göre çok daha hızlı kuruduğu görüldü. Bimodal partikül büyüklüğü dağılımı ile sentezlenen yüksek katı düşük viskoziteli polimerlerin ihtiva ettiği su miktarının az olması nedeniyle daha hızlı kuruduğu gözlendi. Bunun yanı sıra hidrofobite arttıkça, yüzey gerilimi ve ıslanma özelliğinin düşmesi, yüzeyde adsorplanan ve/veya absorplanan su miktarının azalması, hızlı kurumaya sebep oldu.

Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış lateksler ve yeni geliştirilen AÇR bazlı polimerlerin boya aplikasyon çalışmaları, ovma direnci, kuru/ıslak yapışma ve mekanik dayanımının AÇR bazlı polimerlerde daha yüksek olduğunu gösterdi.

Aralık 2018, 91 sayfa.

Anahtar kelimeler: Emülsiyon polimerizasyonu, Alkali çözünür reçine, Partikül boyutu dağılımı, Bimodal, Hızlı kuruma.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FAST DRY WATER BASED COATING MATERIAL

Ph.D. THESIS

Mahir KAPLAN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Emulsion polymerization is a type of free radical polymerization process which most of the time starts with an emulsion incorporating water, at least one monomer and a surfactant. During the polymerization process, surfactants provide sites for particle nucleation, controls the particle size and provide colloidal stability as the particles are formed. Due to their high water sensitivities, they cause poor resistance to water for the emulsion polymers containing them.

Alkali soluble resins (ASR's) are specific type of polymeric surfactants which have both hydrophobic parts and carboxylic acid functional groups. Conventional surfactants are mainly used for stabilization of emulsion polymers. This can also be achieved by alkali soluble resins which provide electrosteric stabilization to the latex particles so that the amount of conventional surfactants can be decreased or they can even be completely replaced. The applications of alkali soluble resins have been possible in a variety of different fields such as removable protective coatings, pressure sensitive adhesives, water-based graphic arts products, leather finishes, paper coatings and construction materials.

This study relates to an alkali soluble resin supported emulsion polymer composition having a bimodal particle size distribution. It also relates to a process for producing such an emulsion polymer and to the use of this polymer in applications especially where fast drying is desired.

Accordingly the resulting emulsion polymers can be used in film forming and coating compositions especially in applications where fast drying is required, for instance in making paint compositions having rapid drying times.

According to the present study, it is has been possible to provide a method for producing an alkali soluble resin supported polymer by using emulsion polymerization process, where the particle size distribution is controlled over a wide range. Additionally, a method for producing an alkali soluble resin supported emulsion polymer that allows for a polymodal and/or bimodal particle size distribution and a high solid content in the resulting emulsion polymer is also provided.

In the study, ASR's were prepared in MMA / EA, ST, EHA, ACN, BA compounds by using different ratios of MAA monomer. MMA / ST and MMA / EA based polymers were synthesized with these ASRs. FTIR spektroskopy, thermal analysis (DSC), gas chromatography (GC), Particle size distribution (PBD), optic analysis (TEM), molecular weight analysis (GPC), reology, moleculer analysis (NMR) and drying time analysis were aplied.

It has been found out that as the amount of methacrylic acid (MAA) used in the alkali soluble resin synthesis increases, the polymers made by these ASRs first have a large particle size distribution, then pass to the bimodal structure, and then the particle size distribution becomes narrow and small particle size. There is a direct relation between the solubility of the ASR and average particle size of the polymers.

Furthermore, polymers formed using ASRs having the same MAA amounts but synthesized by differentiation of the co-monomer in the structure; particle size distribution varies depending on the water solubility of the monomer used. As the water solubility increases; it has been observed that polymers in which the ASRs formed using these monomers are used have large distributions of particle size first, then into bimodal structure, and then the distribution becomes narrow and small.

In this study, the polymers produced with conventional surfactant systems have a negative effect on the drying time due to their water-retaining properties, the polymer synthesized using ACR was found to dry much faster than the conventional polymer. The high solids low viscosity polymers synthesized by bimodal particle size distribution were found to dry faster because of the less amount of water contained. In addition, as the hydrophobicity increases, the surface tension decreases, the wetting property decreases, the amount of water adsorbed and / or absorbed on the surface decreases, which caused fast drying.

Paint application studies of polymer prepared with conventional surfactants and newly developed ASR-based polymers have shown; scrub resistance, dry / wet adhesion and mechanical strength are higher in ASR based polymers.

December 2018, 91 pages.

Keywords: Emulsion polymerization, Alkali soluble resin, Particle size distribution, Bimodal, Fast drying.

1. GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyonu, su bazlı akrilik emülsiyonların üretilmesi için kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Çözelti polimerlerinin aksine, emülsiyon polimerleri heterojen, iki fazlı bir sistemde üretilen, su fazında dağılmış polimer partiküllerdir. Bu karmaşık işlemde yüzey aktif maddeler, polimer partiküllerini hem polimerizasyon sırasında, hem de sonrasında dengeler. Sentezlenen polimerler büyük ölçüde Newton benzeri reolojik özelliklere sahiptirler. Ayrıca iyi mekanik ve donma çözülme kararlılığına ve iyi ıslatma özelliklerine sahiptirler. Sürfaktanların kullanılmasının dezavantajları ise, yüksek su duyarlılığından kaynaklanan zayıf yapışma ve ıslatma özelliklerine sahip olmalarıdır.

Yüksek katı / düşük viskoziteli latekslerin sentezi endüstri ve akademisyenler için büyük bir ilgi kaynağıdır. Yüksek katı latekslerin; hızlı kuruma oranları ve düşük nakliye maliyetleri gibi birçok avantajı vardır. Genellikle, geniş bir polimer boyutu dağılımına (PBD) sahip veya bimodal yapıda polimer dispersiyonu üretme yöntemleri kullanılır.

Çalışmada, bu esaslar göz önünde bulundurularak, öncelikli olarak geleneksel surfaktanlar yerine, farklı monomer bileşimlerinde, benzer molekül ağırlıklarında ve farklı asit miktarlarına sahip alkali çözünür reçinelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ardından alkali çözünür reçinelerin, farklı asit miktarları ve bu doğrultuda alkalide çözünürlüklerinden faydalanılarak, polimerlerin partikül boyut dağılımları manipüle edilmiş ve bimodal yapılar sentezlenmiştir. Böylelikle, katı miktarı %60'a varan ve aynı zamanda düşük viskozite sergileyen polimer dispersiyonları elde edilmiştir.

Polimer performansı, hidrofilik ve hidrofobik özellikleri ile seçilen, farklı türdeki monomer bileşimlerinde incelenmiştir. Böylelikle hızlı kuruma, sadece yüksek katı bileşimin bir sonucu olarak değil, kullanılan monomerlerin hidrofilitelerinin etkileri ve aynı zamanda yüzey aktif madde barındırmayan bileşimin bir sonucu olarak da değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında , öncelikle emülsiyon polimerizasyonu, alkali çözünür reçine ve yüksek solid - düşük viskoziteye sahip polimerlere ait literatür bilgileri verilmiş, takiben materyal-metod kısmında ise sentez yöntemleri ile kullanılan cihazlar hakında bilgi verilmiştir. Bu kısımda öncelikle alkali çözünür reçineler farklı monomer bileşimlerinde (MMA / MAA / EA, ST, EHA, ACN, BA) sentezlenmiştir.

Her bir monomer bileşimi için farklı oranlarda MMA kullanılmıştır. Ardından, farklı monomerler (BA/MMA, ST) kullanılarak, aynı Tg değerine sahip polimerler sentezlenmiştir.

Bunun yanısıra AÇR stabilize polimerler, geleneksel surfaktanlar kullanılarak hazırlanmış ticari bir polimer yanında çeşitli aplikasyon testlerine tabi tutulmuş ve bulgular kısmında ürün özellikleri ile ilişkilendirilerek verilmiştir. Tartışma ve sonuç kısmında ise, elde edilen bulgular birbirleri ile ilişkilendirilerek değerlendirilmiş, tez çalışmasında elde edilen kazanımlar ve çalışmanın geliştirilmesi için yapılması gereken araştırmalar ortaya konmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Emülsiyon polimerizasyonunda bir veya daha fazla monomer sulu bir ortamda polimerize edilir. Reaksiyon, suda çözünür başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve reaksiyon karışımının kararlılığı genellikle yüzey aktif maddeler tarafından sağlanır. Tamponlar ve zincir transfer ajanları gibi diğer bileşenler de mevcuttur. [1]

Emülsiyon polimerizasyonu, polimer kolloidleri hazırlamak için kullanılan en yaygın işlemdir. Latekslerin partikül boyutu genellikle 50 ila 1000 nm. arasındadır ve reaksiyonun mekanizması ve kinetiği 1930'lardan beri geniş bir şekilde incelenmiştir. Mini emülsiyon ve mikro emülsiyon çeşitleri ile sırasıyla 50 ila 500 nm ve 5 ila 100 nm (çoğunlukla 50 nm'den daha düşük) partikül boyutuna sahip emülsiyon polimerleri sentezlemek mümkün hale gelmiştir. [2]

Geleneksel bir emülsiyon polimerizasyon formülasyonu, bir ya da daha çok monomer ve sürekli fazda dağılmış (kritik misel konsantrasyonu (KMK) üzerindeki miktarlarda) yüzey aktif madde içerir. Emülsiyon bileşenlerini karıştırmak monomer damlacıkları (1-10 μm), misel (10-20 nm) ve serbest çözünmüş yüzeyaktif madde içeren bir sistemin oluşturulmasına yardımcı olur. Toksik olmayan, yüksek ısı kapasitesine, düşük viskoziteye ve ısı transferi için iyi özelliklere sahip olan su, sürekli faz için kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonu sırasında üç farklı aşamadan bahsetmek mümkündür. Birinci aşama sırasında başlatıcı dekompozisyonu ile oluşan ve suyla taşınan radikaller, ortamda çözünen monomerler ile reaksiyona girerek kısa zincirleri (oligomer) oluşturur. Belirli bir zincir uzunluğunda oligomerler yüzey aktif hale gelerek bir misele girer veya kritik bir hidrofobik zincir uzunluğuna ulaşana kadar büyümeye devam eder. İkinci durumda, zincirler sulu fazda birincil partiküller oluşturarak çöker ve serbest yüzey aktif madde molekülleri tarafından stabilize edilirler (homojen çekirdeklenme). Misel çekirdeklenme ile ilgili olarak; her 100 ila 1000 miselden biri doğrudan partiküllere dönüşür, kalan miseller parçalanır ve büyüyen polimer partiküllerinin stabilize edilmesine yardımcı olur. Bu durumda Aşama I sonlanır.

II. Aşama, monomer damlalarından sulu ortamda büyüyen partiküllere difüze olan monomerlerin, polimerizasyon hızı ile karakterize edilir.

Monomer rezervuarları tükendikten sonra, Aşama III başlar ve polimerizasyon ilerledikçe partiküller içindeki monomer konsantrasyonu azalır. [1,2,3]

Emülsiyon esaslı polimerlerin üretiminde kullanılan bileşenler; monomerler, yüzey aktif, başlatıcı, tampon, zincir transfer ajanları, su ve diğer katkılardır.

2.1.1. Monomer

Bir çok farklı monomer (bütadien, stiren, akrilonitril, etilen, vinil klorür, vinil asetat, viniliden klorür, (met) akrilik asit ve bunun alkil esterleri) emülsiyon polimerizasyonu ile polimerize edilebilir. Monomerler, amaçlanan son kullanım ve arzu edilen ürün özelliklerine göre (yapışma mukavemeti, minimum film oluşturma sıcaklığı) seçilir. [4]

Yapılan deneysel çalışmalarda farklı hidrofobik ve hidrofilik özelliklere sahip monomerler kullanıldı.

2.1.2. Yüzey aktif madde

Emülsiyon polimerizasyonunda sürfaktanların en önemli fonksiyonları, partikül çekirdeklenme işlemini kolaylaştırmak ve polimerizasyon ilerledikçe lateks partiküllerini koagülasyona karşı stabilize etmektir. Bir emülsiyon polimerizasyonunda, polimerin stabilize edilmesi ve uygun bir partikül boyutu dağılımının ayarlanması için yüzey aktif maddeler (sürfaktanlar) kullanılır. Yüzey aktif varlığı, emülsiyon polimerizasyonunun kinetiğini ve film özelliklerini etkiler.

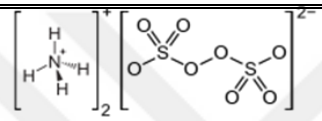
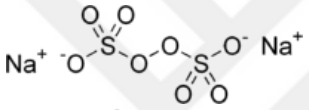
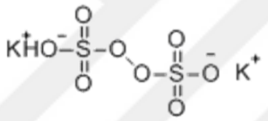
Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan üç temel stabilizatör tipi; elektrostatik, polimerik(sterik) ve elektrosteriktir. Elektrostatik stabilizatörler, anyonik veya katyonik yüzeyaktif maddeler olup, partikül yüzeyleri ve bunlarla ilişkili çift katmanlar üzerinde bulunan yüklerden kaynaklanan elektrostatik itme ile koagülasyonu önler. Polimerik (sterik) stabilizatörler, aynı bölgede entropik itme yoluyla partikülleri dengeler. Elektrosterik stabilizatörler hem elektrostatik hem de polimerik özelliklerini gösterir. Bu tip stabilizatörler genellikle kişisel bakım ürünlerinde kullanılır. [5,6]

2.1.3. Başlatıcı

Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünmüş halde çoğunlukla termal ve redoks tipi başlatıcılar kullanılır.

Termal başlatıcılar genellikle 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunarak, radikaller oluştururlar. Eğer, pH 3'den düşükse, başlatıcı verimliliğini belirgin bir şekilde azaltabilir. [1] Yapılan çalışmalarda termal başlatıcı kullanıldı.

Tablo 2.1: Termal başlatıcıların bazı özellikleri.

Başlatıcı*		Optimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	Çözünürlük (g/l su, 25 °C)	pH
APS		55 – 60	850	4-6
NaPS		60 – 70	730	5-7
KPS		70 – 80	60	5-8

*: APS: Amonyum persülfat, NaPS: Sodyum persülfat, KPS:Potasyum persülfat

Redoks başlatıcılar düşük sıcaklıklarda ve düşük dallanma derecesine sahip yüksek moleküler kütleler amaçlandığında kullanılabilir. Yaygın redoks başlatıcı sistemler, persülfat-bisülfat veya hidrosülfittir.[1]

2.1.4. Tampon

Emülsiyon polimerizasyonunda, asidik pH değerlerinde, olası hidroliz reaksiyonları engellemek amacıyla tamponlar ($CaCO_3$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, vb.) kullanılır. Artan asitlik, monomerlerin bazılarının hidrolizini (örn., VAc, BA) katalizler. Poli (vinil asetat) hidrolizi asetik asit üretirken poli (bütil akrilat) hidrolizi poli (akrilik asit) ve bütanolü oluşturur. Bu küçük moleküller, polimer filmde plastikleştiriciler olarak görev yapabilir, bu nedenle istenmez.[1]

2.1.5. Zincir Transfer Ajanı

Zincir transfer ajanları (ZTA) emülsiyon polimerizasyonunda moleküler ağırlık gelişimini düzenlemek için ilave edilir. Çok sayıda kimyasal (aldehitler, klorlu alifatikler, disülfitler, aminler ve karbonil bileşenleri) ZTA gibi davranabilir.

ZTA, polimerin jel içeriği ve moleküler ağırlığı ortalamasını etkilerken, kinetik ve dallanma seviyesi üzerinde herhangi bir etki göstermez. [1]

2.1.6. Dispersiyon Ortamı (Su)

Anyonik olarak stabilize edilmiş emülsiyon polimerizasyonundaki taneciklerin çekirdeklenme ve stabilitesi, doğal sudaki katyonların varlığından etkilenebilir. Bu nedenle, deiyonize ve damıtılmış su, dispersiyon ortamı olarak kullanılır. Su içindeki organik bileşenlerin konsantrasyonlarının düşük olması nedeniyle kinetik üzerinde çok az etkisi olabilirken, oksijen varlığı serbest radikal indirgeyici olarak işlev yaptığından düşük konsantrasyonlarda dahi kaygı vericidir. Oksijen varlığı polimerizasyonun başlatılmasında bir gecikmeye yol açar ve bazı durumlarda reaksiyonun başlamasında bir gecikme dönemi gözlemlenebilir. Bu nedenle, reaktör içeriği azot veya diğer kimyasal bileşenlerin ilavesiyle oksijenden temizlenmelidir. [1]

2.2. ALKALİ ÇÖZÜNÜR REÇİNE (AÇR)

Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda yüzey aktif olarak makromoleküllerin kullanımı, geliştirilmiş kolloidal özelliklere sahip sulu polimer dispersiyonlarının elde edilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. [7,8] Düşük molar kütleye sahip, alkali-çözünür reçineler (AÇR'ler), 1970'lerden beri, özellikle su bazlı baskı mürekkepleri için kullanılan latekslerde kolloidal stabilizörler olarak kullanılmıştır. [9-12]

AÇR'ler, standart, polimerik olmayan yüzey aktif maddelere kıyasla yüksek seviyelerde (kuru polimer bazında >% 20) kullanılırlar. AÇR kullanı, Newton reolojik davranış, donma-çözülme özellikleri ve kararlılığı, pigment dispersiyonu, ıslatma özellikleri ve yeniden ıslanma özelliklerin iyileştirmesi avantajına sahiptir.

AÇR, reaksiyonun başlangıcında tamamen nötralize edilir. Konsantrasyonu, monomer bazında ağırlıkça % 25 ila % 45 arasında değişir. Emülsiyon polimerizasyonunda AÇR konsantrasyonunu düşürmek, lateks stabilizasyonunun bozulmasına yol açar.

AÇR ile polimerize edilen lateks, küçük ve oldukça monodispers partikül popülasyonu ile karakterizedir. Katı içeriği % 40 ile sınırlıdır ve 2-5 Pa.s aralığında, orta-yüksek düşük kesme (shear) viskozitesine sahiptir.

Yüksek katı / düşük viskoziteli latekslerin sentezi, hem endüstri hem de akademide önemli bir çalışma alanıdır. [13] Yüksek konsantrasyonlu lateksler, endüstriyel tesislerin daha verimli kullanımı, daha hızlı kuruma oranları ve daha düşük nakliye maliyetleri dahil olmak üzere birçok avantaj sunar. Düşük solid oranına sahip ve polimerizasyon esnasında ağırlıkça fazla kullanılan AÇR nedeniyle, sentezlenen polimerler düşük solid miktarına sahiptir.

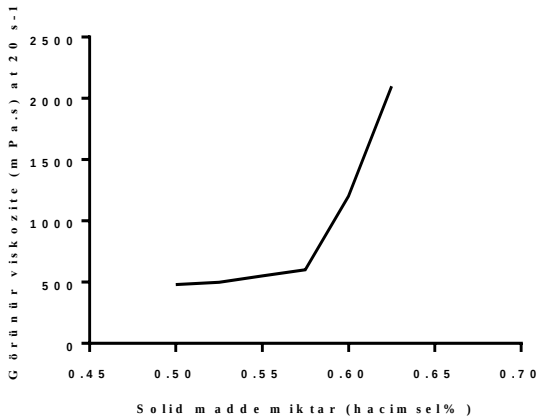
Yapılan literatür araştırmalalarında AÇR kullanılarak yüksek solid miktarına sahip polimer sentezlenmesi konusunda çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır. Amaral ve arkadaşları, AÇR konsantrasyonunu farklandırarak geniş bir dağılımda farklı partikül bütüklüklerine sahip polimerleri yüksek solid ve düşük viskozitede sentezlemişlerdir. [14]

Teze konu olan çalışmada, yüksek katı / düşük viskoziteli latekslerin sentezlenmesi amacıyla, AÇR ile stabilize edilen polimerin partikül büyüklüğü dağılımı manipüle edildi ve monomodal ve bimodal polimerler sentezlendi.

2.3. PARTİKÜL BOYUTU DAĞILIMI

Emülsiyon polimerizasyonunun ana avantajlarından biri, istenilen partikül boyutu dağılımına sahip dispersiyonların üretilmesidir. Aynı zamanda ürünün makroskopik viskozitesi, kütle polimerizasyonu ile üretilen bir polimerden çok daha düşüktür. Belli bir katı miktarında viskozite, büyük ölçüde partikül büyüklüğü dağılımına (PBD) bağlıdır.

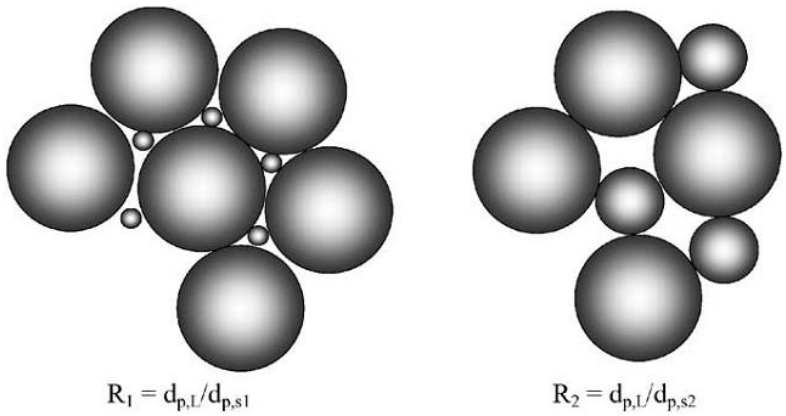
Geleneksel endüstriyel ürünler söz konusu olduğunda, viskozite % 55'e varan katı içerikleri için düşüktür. Bununla birlikte, bu sınırın üzerinde viskozite katı madde içeriğinin bir fonksiyonu olarak çok hızlı bir şekilde artabilir ve eğer formülasyonunda özel bir dikkat gösterilmezse, lateks viskozitesi aşırı yükselebilir. Ek olarak, reaktörün kendisinde ya da lateksin pompalanması ya da işlenmesi sırasında karşılaşılabilecek olan kesme gerilimine duyarlı hale gelebilir. Bu nedenlerden ötürü, lateksin viskozitesi ile katı içeriği arasındaki ilişkinin anlaşılması önemlidir. [15-18] Katı içerik ve viskozitenin farklandırılmasıyla oluşan tipik davranış Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Katı madde içeriğinin bir fonksiyonu olarak lateksin 20 s^{-1}'lik bir sabit kesme hızında viskozitesi (katı madde yüzde olarak gösterilmiştir).

Seyreltik halde, düşük viskoziteli bir lateks için, solid miktarının bir fonskiyonu olarak, solid miktarı arttıkça belirli bir noktaya kadar viskozitesi de artacaktır. Katı hacim fraksiyonunun bu üst sınırına yaklaştıkça, viskozite çok hızlı bir sekilde artar.

Şekil 2.2' deki iki partikül düzenlemesi için, R oranının (büyük partikül çapının küçük partikül çaplarına oranı) farklandırılmasıyla maksimum değere ulaşılır.



Şekil 2.2: Bimodal partikül büyüklüğüne sahip polimerlerde, büyük partiküllerin küçük partiküllere oranının iki farklı "karışım" için 2-boyutlu gösterimi. (R1>R2)

İlk konfigürasyonda, küçük partiküllerin sistemdeki boşlukları doldurmuş olması; sistemdeki tüm partiküllerle maksimum miktarda alan doldurduğumuz anlamına gelir.

İkinci konfigürasyonda, küçük partiküller boşluklardan daha büyüktür ve böylece sistemdeki boşluğun maksimum kullanımını engeller.

Viskozite, son uygulama açısından lateksin en önemli özelliklerinden biridir. Birçok farklı uygulama için farklı viskozite seçenekleri talep edilebilir. İşlem süresi ve maliyete etki eden proses parametrelerindeki değişiklikleri önlemek için iyi kontrol edilen homojen viskoziteye sahip polimerlere ihtiyaç vardır. Viskozite, karıştırma ve ısı transferi gibi sorunların ortaya çıkması nedeniyle, polimerizasyon açısından da bir sınırlayıcı faktördür. Tüm bu nedenlerle, yüksek viskozitenin önüne geçilmelidir. [3]

Bi- ve trimodal partikül büyüklüğü dağılımının (PBD) lateks viskozitesi üzerindeki etkisine ilişkin çok sayıda deneysel çalışma yayınlanmıştır. [18-23] Greenwood ve ark. [19,20] büyük (dp, L) ve küçük (dp, S) partiküllerin çaplarının ve oranlarının lateks viskozite üzerindeki etkisini araştırmak için poli (metilmetakrilat) lateksler [19] ve poli (stiren) lateksler [20] kullanmışlardır. En düşük viskozite değeri, R değerinin 6.37–11.15 aralığında olduğu ve küçük partiküllerin hacim oranının % 25 olduğu durumda elde edilmiştir. Bu durum; belirtilen çap aralığında, küçük partiküllerin daha büyük olanlar arasına girmesi olarak açıklanabilir. Böylece partiküller arasında minimum yüzey teması mevcutken, maksimum hacim işgal edebilirler. Küçük partiküllerin büyüklüğünün azaltılması, hacim fraksiyonunda kazanım sağlar. Peters ve arkadaşları [22] büyük ve küçük partiküllerin aynı hacim fraksiyonuna sahip lateksin, aynı kompozisyona sahip fakat farklı bimodal PBD'ye sahip latekslerden daha hızlı kuruma sürelerine sahip olduğunu ve minimum viskozitenin % 20'lik küçük partiküllerle elde edildiğini göstermiştir.

Yapılan çalışmalarda farklı boyutlarda bimodal partikül büyüklüğü dağılımına sahip polimerlerin, viskozite, solid ve kuruma çalışmaları yapılarak en iyi oran ve dağılım belirlendi.

2.3.1 Hazırlama yöntemleri

Katı madde oranı % 50 üzerinde bimodal partikül boyutu dağılımı (PBD), mono dağılımlı bir karışıma kıyasla çok daha düşük bir viskoziteye sahip olabilir.

Bu tür bimodal PBD lateksi elde etmek için düşük partikül boyutu dağılımına sahip polimer ile karıştırmak, yüzey aktif maddelerin emülsiyon seviyesini ayarlamak, belirli bir besleme süresi boyunca bir pre-polimer ilave etmek gibi yöntemler kullanılır. [3]

2.3.1.1.Harmanlama

Bimodal lateksler, farklı boyutlardaki monomodal latekslerin karıştırılması yöntemiyle hazırlanabilir. Bu hazırlama teknolojisi, kolay ve niceliksel kontrol bakımından basit bir prosedür olduğundan, diğerlerine kıyasla belirgin avantajlara sahiptir. Berend ve ark., stiren (St) ve akrilik asit (AA) 'nin geleneksel emülsiyon polimerizasyonu ile farklı boyutlarda (306, 164 ve 64 nm) monodisperse, elektrostatik olarak stabilize edilmiş lateksleri sentezlemiş ve ardından üç farklı boyut oranında 4.75 , 2.56 ve 1.85 harmanlarını oluşturmuştur. Karışımların kompozisyonu, küçük veya büyük partiküllerin hacim fraksiyonu veya sayı fraksiyonu ile belirlenerek, oluşan polimerlerden % 50'den fazlası farklı hacim fraksiyonlarında bimodal dağılımda elde edilmiştir. [24,25]

2.3.1.2.Ardıl ekstraksiyon

Ardıl ekstraksiyon, PBD'yi genişletmek için kullanılır. Kolloidal partiküllerin sürekli olarak ekstrakte edilmesi ve reaktöre geri enjekte edilmesiyle partikül boyutu değiştirilir. Partikül düzensizliği (boyut ve şekil değişikliği), partiküller arasındaki boşluğu artırmaya yardımcı olur. Sonuç olarak, bu önemli adımlar hacim fraksiyonunun (φ) artmasına yol açar.

Kenneth ve ark. [26], ardıl ekstraksiyon yöntemi ile, geleneksel anyonik sürfaktan kullanarak, katı içeriği yaklaşık % 70 olan lateks sentezlemiştir. Polimerizasyon ile oluşan lateksin bir kısmı öncelikle reaksiyon bölgesinden çıkarılmış , ardından son latekslerin oluşumu sırasında reaksiyon bölgesine geri beslenmiştir.

2.3.1.3.Yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu

Yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu partikül boyutunu etkin kontrol nedeniyle çok boyutlu PBD lateks elde etmek için en iyi yol olarak bilinmektedir. Hazırlama özelliklerine göre, yüzey aktif madde ekleme, ön-polimer (çekirdek) ekleme ve yüzey aktif madde + ön-polimer (çekirdek) ekleme olarak üç kategoriye ayrılabilir. [27,28]

Ek yüzey aktif madde enjektesi iki basamak içerir. Öncelikle, büyük partikül büyüklüğünde belli miktarda tek dağılımlı emülsiyon üretilir. Daha sonra, emülsiyon polimerizasyonu sırasında bir miktar yüzey aktif madde ilave edilir. Sonuç olarak, yeni eklenen sürfaktanlar yardımıyla yeni küçük partiküller oluşurken bir yandan da mevcut partiküller büyümeye devam eder. Böylelikle, bimodal ve trimodal PBD polimer lateksler elde edilir.

İkincil olarak üretilen partiküller, ilave yüzey aktif maddenin özellikleri ve miktarı ile, ekleme sırası ve hızından büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu tür işlemlerin geri dönüştürülemez sonuçları ve / veya önemli stabilite sorunları nedeniyle kontrolü zordur. [18,29]

Ön-polimer (çekirdek) ilavesi, küçük partiküllerin ikincil popülasyonunu üretmek için diğer bir yaklaşımdır. Büyük partiküllerin başlangıç popülasyonunu ürettikten sonra, küçük ön-polimerler doğrudan reaktöre enjekte edilir. Chu ve ark. [30], yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu sırasında az miktarda ikinci ön-polimer partiküllerinin eklenmesiyle bimodal PBD'ye sahip polimer lateksleri hazırlamıştır. İlk polimerizasyon kademesi toplam monomerlerin % 60'ını tüketirken, ön- polimer ilavesi sonrası ikinci polimerizasyon sırasında kalan miktar tüketilmiştir. Polimerizasyon için kullanılan ön- polimer 75 nm çapında ve ağırlıkça % 50 katı içeriğe sahip tek dağılımlı lateksdir. Artan ikinci polimer partikülleriyle birlikte, bunların büyümeleri için tüketilen monomerin miktarıda artar. Küçük partiküller büyüklerden daha hızlı büyür, ancak mutlak artış sınırlıdır. Ön-polimer + ilave yüzey aktif madde enjektesi ise, yukarıda tanımlanan yöntemlere benzer şekilde, ön-polimer + ilave yüzey aktif maddenin reaktöre enjektesi ile elde edilir. Elde edilen yüksek solid miktrına sahip lateksi, başlangıç aşamasında oluşan partiküllerin büyümesinden, ikincil ön- polimer büyümesinden ve ilave yüzey aktifin neden olduğu renükleasyon partiküllerinin büyümesinden oluşur.

2.4. FİLM OLUŞUMU

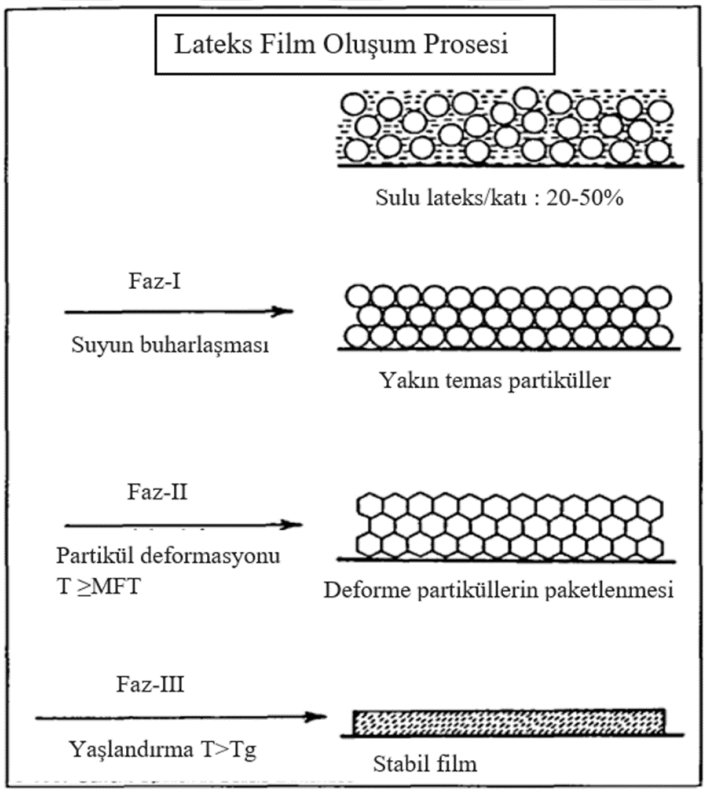
Modern mikroskobik ve spektroskopik teknikler, lateks partiküllerinin su-bazlı dispersiyonları ve mekanik özelliklerinin gelişimini yakından inceleme fırsatı sağlayarak, film oluşumu sürecini daha iyi açıklamaya yardımcı olur. Edinilen bu bilgiler, çevreye duyarlı yüksek performans kaplayıcıların tasarımı için büyük önem taşır. Geçmiş yıllarda film oluşum süreci her ne kadar ilgi görmüş olsa da, en önemli gelişmelerin başlıca 3 alanda gerçekleştiği söylenebilir: İlk olarak, kuruma olayı üzerine yapılan detaylı çalışmalar sayesinde, su moleküllerinin ıslak bir lateks dispersiyonundan buharlaşması üzerine yoğun çalışmalar gerçekleşmiştir.

İkinci olarak, sonucunda boşluksuz bir filmin elde edilebildiği çökme olayı üzerine daha fazla bilgi ulaşılabilir hale gelmiştir. Son olarak ise, latekslerden elde edilen filmlerde polimer difüzyonu ile ilgili yeni çalışmalar ortaya çıkmıştır. [31] Bir lateks dispersiyonunda bulunan

su, yeterince yüksek ısıda buharlaştığında şeffaf bir filmin oluşumu gözlenir. Daha düşük ısılarda bulanık, çatlak veya toz filmler oluşabilir.

Minimum Film Oluşum Sıcaklığı (MFFT), kuruma hızı süresince partiküllerin çökebilme (deformasyon) yetilerinin kaba bir ölçümüdür. Bu değer lateks polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ile ilişkilendirilir.

Şekil 2.3'de görüleceği gibi, su dispersiyondan buharlaştıkça, polimer partikülleri daha da yoğunlaşır ve birbirilerine yaklaşır. Kuruma sürecini ilerleten kuvvetlerin toplam miktarı partiküllerin modülüslerini (çarpan katsayısı, shear) aştığı noktada, partikül deformasyonu (çökme) gerçekleşerek, geriye boşluksuz ve halen mekanik açıdan zayıf denebilecek bir film kalır. Sürecin son aşamasında, partiküller arası polimer difüzyonu gerçekleşerek, filme dayanıklılık katan çapraz bağlar oluşur. [31]



Şekil 2.3: Lateks film oluşum proses şeması.

Bu aşamalar birbirlerinden her zaman bağımsız bir şekilde ilerlemez. Bununla beraber, her aşamanın kendi kapsamında sistemden sisteme değişen ufak farkları vardır. Örnek olarak, her lateks partikül yüzeyinde koloidal stabilite için polar ya da iyonik gruplar bulunur. Bazı

sistemlerde bu polar/iyonik katmanlar, oluşan filmin yüzeyinde sürekli bir zar bırakacak kadar kalın olabilir. Bu zarın kırılması, partikül merkezlerini polimer difüzyonunun oluşabilmesi için gereken yakınlığa getirir.

Düzensiz dispersiyonlarda, partiküllerin hacim oranı %50'yi aştıkça, dizilim (paketlenme) etkileri partikül hareket yetisini kısıtlayabilir. [31-33]

3.1.1. Kuruma

Lateks dispersiyonlarından suyun kaybı, karmaşık ilerleyen bir süreçtir. Çoğu lateks dispersiyonları yüzeye paralel ilerleyen bir cepheyi takiben kurur. Kuruma ıslak filmin kenarlarından başlar ve bu işlem süresince şeffaf kuru bölgeleri bulanık ıslak bölgelerden ayıran bir geçiş alanı bulunur. Örneğin, bir duvar boyası kurudukça, ıslak bölgenin küçüldüğü/daraldığı duvar boyayan herhangi bir kimse tarafından rahatlıkla fark edilebilir.

Kuruma sürecinin kinetiği üzerine yapılan çalışmalar, kütle kaybını zamana karşı bir fonksiyon olarak değerlendirir. Fakat sürecin bu tarz kinetik tanımları aldatıcı derecede basit olabilir. Kuruma işleminin çoğunluğunda, su sabit bir hızda sistemden yok olur. Bu, ıslak dispersiyon alanının kuruma boyunca değişmeyeceği (küçülmeyeceği) varsayılırsa beklenen bir sonuçtur. Fakat, ıslak bölge işlem süresince zamanla küçülmesine rağmen su yine de sabit bir hızla sistemden uzaklaşır. [34]

Winnik ve ark. [35], sert partikül dispersiyonlarının yumuşak partikül dispersiyonlarına kıyasla ölçülebilir derecede daha hızlı kuruduğunu göstermiştir. Partikül boyunun kuruma hızı üzerindeki etkisi yok denecek kadar az olmasına rağmen, sert ve yumuşak partiküllerin karışım olarak bir arada barındıran dispersiyonlar, yalnızca tek bir tip sert partikülden oluşan dispersiyonlardan kayda değer şekilde daha yavaş su kaybetmektedir.

3.1.2. Deformasyon

Dispersiyonda bulunan yuvarlak partiküller, filmin oluşma esnasında çokyüzlü geometrik şekiller halini alır. [34] Partikül deformasyon sürecine ilişkin akla 4 soru gelir. İlki, partiküller temas etmeden önce mi deforme olmaktadır? İkincisi, deformasyonu etkileyen kuvvetler nelerdir? Üçüncüsü, partikül deformasyonu iki-yönlü mü yoksa çok-yönlü mü bir süreçtir? Ve son olarak, hangi kuvvetler deformasyon sürecine karşı gelmektedir? Keddie tarafından yapılan SEM [35], Crowley ve arkadaşlarının [36] yaptığı WANS (Geniş Açılı Nötron

Saçılımı) ölçümlerinde partikül deformasyonunun temas öncesinde gerçekleşebileceğine dair bulgular sunulmuştur.

Benzer bir sonuç, kuruma esnasında yumuşak partikül düzenli dispersiyonlarının SANS (Dar Açılı Nötron Saçılımı) metotuyla ve yumuşak partikül dispersiyonlarının 'yüksek katı' halindeyken osmotik basınç ölçümleri ile incelendiği çalışmalardan çıkarılabilir. Kuruma ilerledikçe partikül arası mesafenin düzenli bir şekilde azaldığı, ve osmotik basıncın sadece partikül yakınlaşması ile açıklanamayacağı düzeyde düzenli artışı gözlemlenmiştir. Partiküllerin temas halinde olmadığı bu sistemlerde, deformasyon, kapiler ve osmotik basınçların lateksin kendi iç gerilimsel direncini aşmasıyla meydana gelmektedir. [37]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Aşağıda verilen tüm reaktifler tedarik edildiği gibi kullanıldı.

3.1.1. Monomerler

Butil akrilat (BA), stiren (ST), metakrilik asit (MAA), etil akrilat (EA), etil hekzil akrilat (EHA), metil metakrilat (MMA) ve akrilonitril (ACN) monomerleri, Arkema, Evonik, LG ve SNF'den temin edildi ve %99.9 saflıkta kullanıldı.

3.1.2. Diğer Kimyasallar

Kullanılan başlatıcı, Hebei Jiheng'den temin edilen amonyum persülfattır. Sodyum hidrojen karbonat ve sodyum formaldehit sülfoksilat Bruggemann'dan tedarik edilmiştir. Polimerizasyon için deiyonize su kullanıldı. Kullanılan anyonik yüzey aktif madde Solvey firmasından tedarik edilen polioksietilen tridesil fosfat esteridir.

3.2. HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

3.2.1. AÇR (Alkali Çözünür Reçine) hazırlamakta kullanılan Monomer (MMA / MAA / EA, ST, EHA, ACN, BA) Emülsiyonlarının Hazırlanması

14 g yüzey aktif (Rhodafac RS 710), 250 mL deiyonize su içinde çözüldü ve karıştırıcılı bir reaktöre yerleştirildi. Ardından 35.75 g n-dodesil merkaptan (n-DDM) eklendi. Su-sürfaktan-nDDM karışımı, 200 devir/dak hızda yüksek kesmeli karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Toplamda 700 gram olan monomer karışımları, monomer pre-emülsiyonu yapmak üzere karıştırıcı devri ayarlanarak, su-sürfaktan-nDDM karışımına yavaş yavaş eklendi. Gerekli karışma süresi, tüm denemeler için 10 dakika olarak belirlendi. Ortaya çıkan monomer emülsiyonları homojen, viskoz ve süt görünümlüdür. Ayrıntılı monomer bileşimleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: AÇR hazırlamada kullanılan monomer bileşimleri (toplam monomer esas alınarak, ağırlıkça%).

Deneme No	AÇR Adı	EA (%)	ST (%)	EHA (%)	ACN (%)	BA (%)	MAA (%)	MMA (%)
1	A	13,0	-	-	-	-	4,0	83,0
2	B	13,0	-	-	-	-	4,5	82,5
3	C	13,0	-	-	-	-	5,0	82,0
4	D	13,0	-	-	-	-	5,5	81,5
5	E	13,0	-	-	-	-	6,0	81,0
6	F	13,0	-	-	-	-	7,0	80,0
7	G	13,0	-	-	-	-	8,0	79,0
8	H	13,0	-	-	-	-	10,0	77,0
9	I	13,0	-	-	-	-	12,0	75,0
10	K	-	13,0	-	-	-	4,0	83,0
11	L	-	13,0	-	-	-	5,0	82,0
12	M	-	13,0	-	-	-	6,0	81,0
13	N	-	13,0		-	-	7,0	80,0
14	O	-	13,0	-	-	-	8,0	79,0
15	P	-	13,0	-	-	-	10,0	77,0
16	Q	-	13,0	-	-	-	12,0	75,0
17	S	-	-	13,0	-	-	7,0	80,0
18	T	-	-	-	13,0	-	7,0	80,0
19	U	-	-	-	-	13,0	7,0	80,0

3.2.2. Polimer hazırlamakta kullanılan Monomer (BA / MMA, ST, EA) Emülsiyonlarının Hazırlanması

Tablo 3.1'de verildiği şekilde hazırlanmış olan 198 g AÇR, 113 g deiyonize su içinde çözüldü ve karıştırıcılı bir reaktöre alındı. Su- AÇR karışımı 200 devir/dak yüksek kesmeli karıştırıcı kullanılarak karıştırılmaya başlandı. Monomer karışımları, monomer pre-emülsiyonu yapmak üzere karıştırıcı devri ayarlanarak, su- AÇR karışımına yavaş yavaş eklendi. Gerekli karışma süresi, tüm denemeler için 10 dakika olarak belirlendi. Ortaya çıkan monomer emülsiyonları homojen, viskoz ve süt gibi görünüştedir. Ayrıntılı monomer formülasyonları Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2: AÇR'ler kullanılarak polimer hazırlamada kullanılan monomer bileşimleri (toplam monomer esas alınarak, ağırlıkça %).

Polimer	BA (%)	MMA (%)	ST (%)
1	60	40	-
2	60	-	40

3.2.3. Başlangıç (İlk) ve Gecikmeli Başlatıcının Hazırlanması

AÇR için, ilk başlatıcı 38.4 g. deiyonize su içine 1g amonyum persülfat ilave edilerek hazırlandı ve manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Daha sonra belirli hızda ilave edilecek olan gecikmiş başlatıcı için, 2.3 g amonyum persülfat 90 g deiyonize su içinde çözüldü ve 1 saatlik besleme ile reaktöre ilave edildi. Polimer için ise; ilk başlatıcı, 16.6 g deiyonize su içine 0.5 g amonyum persülfat ilave edilerek hazırlandı ve manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Gecikmiş başlatıcı için, 0.8 g amonyum persülfat 25 g deiyonize su içinde çözüldü ve 1 saatlik besleme ile reaktöre ilave edildi.

3.3. ÜRÜNLERİN HAZIRLANMASI

3.3.1. AÇR' lerin Hazırlanması

Polimerizasyon prosedürü için; su ve sürfaktan reaktöre yüklendi ve N2 akışı altında 80 °C'ye ısıtıldı. Ardından sırasıyla monomer emülsiyonunun %5'i ve ilk başlatıcı 1 dakika arayla reaktöre yüklendi.

Kalan monomer emülsiyonu ve geciktirilmiş başlatıcı, silikon boru vasıtasıyla bir peristaltik pompa kullanılarak 1 saat boyunca aynı besleme süresine sahip olarak akış halinde beslendi ve besleme hızı hacimsel olarak izlendi. Reaksiyonlar 1 litrelik camdan yapılmış ve yuvarlak tabanlı bir reaktör balonunda gerçekleştirildi ve mekanik bir karıştırıcıyla 180 devir/dak hızda karıştırıldı. Reaktör, geri akış kondenseri, termokupl ve metalik karıştırıcı ile donatılmıştır. Polimerizasyon sıcaklığı 79-81 °C'dir ve gerektiğinde karıştırma hızı arttırıldı. Beslemeden sonra reaktör içeriği sıcaklığı 90 °C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 30 dakika daha bekletildi. Ardından 80 ° C'ye kadar soğutuldu. Yavaş yavaş 125 g amonyak çözeltisi (%25'lik) eklenerek, ph değeri 9.0-10.0 aralığına ayarlandı ve 30 dakika daha 80 °C'de bekletildi. Beyaz dispersiyon berrak, düşük viskoziteli bir çözeltiye dönüştü. Ardından 40 °C'ye soğutularak, AÇR'ler uygun bir kaba filtre edilerek alındı.

3.3.2. Polimerlerin Hazırlanması

Polimerizasyon için; su ve AÇR reaktöre yüklendi ve düşük bir N_2 akışı altında 80 °C'ye ısıtıldı. Ardından sırasıyla monomer emülsiyonunun %5'i ve ilk başlatıcısı 1 dakika arayla reaktöre yüklendi. Kalan monomer emülsiyonu ve geciktirilmiş başlatıcı, silikon boru vasıtasıyla bir peristaltik pompa kullanılarak 1 saat boyunca aynı besleme süresine sahip olacak şekilde beslendi ve besleme hızı hacimsel olarak izlendi. Reaksiyonlar 1 litrelik camdan yapılmış ve yuvarlak tabanlı bir reaktör balonunda gerçekleştirildi ve mekanik bir karıştırıcıyla 180 devir/dak hızda karıştırıldı. Reaktör geri akış kondenseri, termokupl ve metalik karıştırıcı ile donatılıdır. Polimerizasyon sıcaklığı 79-81 °C'dir ve gerektiğinde karıştırma hızı arttırıldı. Beslemeden sonra reaktör içeriği sıcaklığı 90 °C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 30 dakika daha bekletildi. Ardından 40 °C'de soğutularak, polimer emülsiyonu uygun bir kaba filtre edilerek alındı.

3.3.3. Su Bazlı Boya Formülasyonunun Hazırlanması

Tablo 3.3'te gösterilen su bazlı boya formülasyonu hazırlandı. Tüm bileşenler sentezlenen polimerler ile uyumlu ve polimerler arası farkı gözlemlemek için aynı formülasyon kullanıldı. Boya formülasyonunda boyanın viskozitesini uygun hale getirmek (2000±100) için, selülozik kıvamlaştırıcı olarak hidroksietil selüloz (HEC) kullanıldı. Dispersiyon ajanı (dispersan), tüm pigmentleri ve dolgu maddelerini dağıtmak ve onları elektrostatik itme ile dengelemektedir. Dağıtıcı molekülleri katı partikül ve sıvı ara yüzeyinde adsorblanır.

Formülasyonda Tego firmasından tedarik edilen karboksilat polielektrolit esaslı dağıtma maddesinin sodyum tuzu kullanıldı. Islatma maddesi için, Tego'nun iyonik olmayan bir asetilenik diol yüzey aktifi seçildi. Köpük kesici olarak Tego Antifoam kullanıldı. Formülasyonda Rutil tipi titanyum dioksit, Kronos 2310 tercih edildi. Omya tarafından tedarik edilen kalsit ve talk dolgu maddeleri boya için matlaştırma etkisi vermesi için kullanıldı.

Tablo 3.3: Su bazlı boya formülasyonu.

Hammadde	Miktar (g)
Çözücü	189,5
Selülozik Kıvamlaştırıcı	5,0
Nötralizasyon çözeltisi (25% çöz,)	0,2
Dispersiyon ajanı	5,0
Islatma maddesi	3,0
Köpük giderici	2,0
Titanyum Dioksit	200,0
5µ Kalsit	50,0
Talk	10,0
Polimer	534,3
Köpük giderici	1,0

Öncelikle, reçete miktarı çözücü (su) 2 litrelik kaba ilave edildi. Kap, dispermat olarak adlandırılan yüksek hızlı karıştırıcı kullanılarak karıştırılmaya başlandı. Karıştırma altında selülozik kıvamlaştırıcı ilave edildi ve homojen olana kadar karıştırıldı. Selülozik kıvamlaştırıcının çözünmesi için amonyak ilave edildi ve karıştırıcı hızı 1300- 1500 devir/dak. olarak ayarlandı. Dağıtıcı ajan, ıslatıcı ajan ve köpük gidericiler dikkatlice ölçüldü ve karıştırma hızı 800 devir/dak olarak ayarlanarak ilave edildi. Karışım 10 dakika karıştırıldı. Bundan sonra, titanyum dioksit eklendi ve karıştırma hızı tekrar 1300-1500 devir/dak.'a yükseltildi ve 15 dakika karıştırılarak dağıtıldı. Titanyum dioksitin dağılmasından sonra 5µ kalsit ve talk eklendi. Dispersiyon için 20 dakika karıştırıldı. 20 dakika karıştırıldıktan sonra, karıştırıcı hızı 750 devir/dakikaya düşürüldü ve daha sonra polimer (bağlayıcı) emülsiyonu eklendi.

Polimer ilave edildikten sonra, köpük giderici ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldı. 10 dakika sonra dispermat kapatıldı. Bu şekliyle boya, testler için kullanıldı.

3.4.ANALİZ VE ENSTRÜMANTASYON

3.4.1. Spektral Analiz: Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR)

IR spektrumu için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR kullanıldı. Analiz 400-4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirildi. Alkali çözünür reçineler ve AÇR kullanılarak hazılanan polimerlerin 100 mikron filmleri hazırlandı ve ölçüm doğrudan filmden yapıldı.

3.4.2. Termal Analiz: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimerlerin ve AÇR'lerin termal analizleri, 10 °C/dak. ısıtma hızında, -80 ve +250 °C aralığında, hava akımı altında Mettler Toledo DSC 821e cihazı ile gerçekleştirildi.

3.4.3. VOC ve Serbest Monomer Analizi: Gaz Kromatografisi (GC)

Polimer ve AÇR'lerin serbest monomer içerikleri, HS-GC (Perkin Elmer, HS 40 XL,Auto System XL) cihazında, FID detektörü ve taşıyıcı gaz olarak N_2 kullanılarak gerçekleştirildi.

3.4.4. Partikül Boyutu Analizi (PBD)

Polimerlerin partikül boyutu dağılımı (PBD), Malvern Zetasizer NanoS ZEN 1600 marka Particle Size Analyser kullanılarak belirlendi.

Partikül boyutu analizi için numuneler deiyonize suda seyreltilerek hazırlandı. Seyreltmeden sonra, lateks numuneleri cihaza enjekte edildi.

3.4.5. Optik Analiz: Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM)

Optik analiz, Delong Amerika şirketinin LVEM5 Benchtop TEM cihazı kullanılarak yapıldı. Cihaz elektronların yoğunlaştırılmış ışını çok ince bir numune içinden geçmesi prensibine dayanmaktadır. Elektronların yoğunluğuna göre, numunenin çeşitli alanlarda farklı ışın ile etkileşime girmektedir. Ortaya çıkan görüntü, elektron yoğunluğunun gradyan alanlarını temsil etmektedir.

3.4.6. Molekül Ağırlığı Analizi: Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Viscotek GPCMax cihazı kullanılarak AÇR'lerin ortalama molekül ağırlığı dağılımı belirlendi. Ölçüm içim 3 farklı detektör (Viskotek Dual detector ve RI detector) kullanıldı. Polimer örneklerin çözünmesinde solvent olarak tetrahidrofuran (THF) kullanıldı.

3.4.7. Reolojik Analiz: Reometre

Polimerlerin reolojik davranışını belirlemek amacıyla Anton Paar MCR Rheometer cihazı kullanıldı.

3.4.8. Misel Oluşumu Tayini: Kritik Agregat Konsantrasyonu (KAK)

Alkali çözünür reçine kritik agregat konsantrasyonu ölçümü için TITRONIC® 300 dağıtıcı kullanılarak Sigma 701 kuvvet tansiyometresi kullanıldı. KAK, AÇR solüsyonunun belirli oranlarda su ile seyreltilmesi ve her seyreltmeden sonra Du Noüy halkası ile yüzey geriliminin ölçülmesi suretiyle belirlendi.

3.4.9. Yapısal Analiz: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), kimyasal yapıları belirlemek için kullanılan spektrometrik bir tekniktir. Alkali çözünür reçinelerin analizi için, Varian UNITY INOVA 500MHz NMR kullanıldı. Analizlerde seçilmiş örneklerin ^{1}H (proton) spektrumları, çözücü olarak dötoro THF kullanılarak gerçekleştirildi

3.4.10. Kuruma Analizleri

Polimerlerin ve bu polimerler kullanılarak hazırlanan boya formüllerinin kuruma zamanı ve kuruma davranışlarının belirlenmesi için iki ayrı yöntem kullanıldı. Öncelikle Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre kullanılarak suya ait piklerin şiddetlerinin azalması incelendi.

Aynı zamanda TQC firmasının Drying Time Recorder cihazı ile kuruma zamanı tespit edildi.

3.4.11. Bulanıklık Tayini: Turbidimetre

Alkali çözünür reçinelerin bulanıklık ölçümü için HACH firmasının 2100N IS Turbidimetre cihazı kullanıldı. Bu cihazla, numuneden geçen ışın yoğunluğu ölçüldü. Bulanıklık birimi

olarak NTU (Nephelometric Turbidity Unit) alındı. Test (DIN EN 27027 ve ISO 7027) infrared 860 nm dalga boyundaki ışık veren bir ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi.

3.4.12. Örtücülük Tayini

Sentezlenen bazı polimerler kullanılarak su bazlı boya formülasyonları hazırlandı. Boyalar 100 mikron yaş film kalınlığı oluşturacak şekilde siyah-beyaz örtücülük kâğıdına uygulandı. Boya filmleri (23±2)°C sıcaklık ve (50±5) % bağıl nemde 7 gün kürlendirildi.

Örtücülük değeri; spektrofotometre ile siyah yüzey üzerindeki boyanın beyazlık değeri (L_1) ve beyaz yüzeydeki boyanın beyazlık değeri (L_2) kullanılarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı. (BS EN ISO 6504-3 ve TS EN ISO 2814)

$$\%\text{Örtücülük} = L1 / L2 \times 100 \quad (3.1)$$

Tablo 3.4: Örtücülük tayini sınıflandırma.

Sınıflandırma	%
Sınıf 1	99,5
Sınıf 2	98 < < 99,5
Sınıf 3	95 < < 98
Sınıf 4	< 95

3.4.13. Islak Ovma Direnci

Sentezlenen polimerlerin su bazlı boya formülasyonları hazırlandı. Islak ovma direnci testi, EN ISO 11998'e göre yapıldı. ISO standart normuna göre boyalar siyah PVC panellere 200 µ ıslak olarak uygulandı. Boya filmleri (23±2)°C sıcaklık ve (50±5) % bağıl nemde 28 gün boyunca kürlendirildikten sonra, paneller tartıldı ve test makinesine yerleştirildi. Bu test için BYK Gardner Aşındırıcı Ovma Test Cihazı makinesi kullanıldı.

Bu test için "3M Scotch Brite 7448" pedleri kullandı ve yıkama sıvısı teste başlamadan önce manuel olarak ilave edildi. Deney, 200 fırçalamadan sonra tamamlandı. Yıkama / fırçalama direncinin değerlendirilmesi, norma göre kütle kaybı ve mikron kalınlığının kaybı hesaplanarak yapıldı. (ISO 11998**)**

Tablo 3.5: Islak ovma direnci sınıflandırma.

Sınıflandırma	Mikron kaybı
Sınıf 1	< 5 µm / 200 ovma
Sınıf 2	5 µm < < 20 µm / 200 ovma
Sınıf 3	20 µm < <70 µm / 200 ovma
Sınıf 4	< 70 µm / 40 ovma
Sınıf 5	>70 µm / 40 ovma

3.4.14. Parlaklık Tayini

Parlaklık tayini testi, sentezlenen polimerlerin su bazlı boya formülasyonları hazırlandıktan sonra TS 4318/EN ISO 2813'e göre yapıldı. ISO standart normuna göre boyalar siyah cam panellere 75 µ ıslak olarak uygulandı ve 16 saat klimatik şartlarda kürlendirildi. Ardından Glossmetre ile 3 farklı yerden okuma yapıldı. Farklı açılarda uygulanan ölçüm sonucu ulaşılan parlaklık değerine göre sınıflandırma, TS EN 13300 standardına göre yapıldı.

Tablo 3.6: Parlaklık tayini sınıflandırma.

Sınıflandırma	Geliş açısı	Parlaklık
Parlak	60°	≥60
Yarı mat / Yarı parlak	60°	<60
Yarı mat / Yarı parlak	85°	≥10
Mat	85°	<10
Tam mat	85°	<5

3.4.15. Renk Şiddeti

Renk şiddeti testi, sentezlenen polimerlerin su bazlı boya formülasyonları hazırlandıktan sonra, 30 g boya ile 0,600 g renk pastası iyice karıştırılarak ASTM D 2244'e göre yapıldı. ASTM standart normuna göre; renk pastası ilave edilen boya siyah beyaz leneta kağıdına 100 mikron yaş film olarak uygulandı. Ardından 24 saat klimatik şartlarda kürlendirildi. Kürlenen filmler spektrofotometre ile 3 farklı yerden okuma yapıldı. Spektrofotometreden “a” , “b” ve

“L” değerleri okundu. “a” ekseni yeşilden (-a) kırmızıya (+a) ve b ekseni maviden (-b) sarıya (+b) doğru gider. L değeri aydınlığı belirtir.

3.4.16. Yapışma Testi

Farklı yüzeylere uygulanan boya cross-cut ile kesildi. Cross-cut bölgesine bir bant yapıştırılıp çekilerek kesilmiş kare parçaların ayrılması test edildi. Sonuçlar 0 (hiç ayrılma yok) ile 5 (tamamen ayrılmış) arasında verilir.(ISO 2409)

Tablo 3.7: Yapışma testi puanlandırma.

Puan	Kopma miktarı
0	Hiç kopma yok
1	Max. %5 kopma var
2	% 5-15 arası kopma var
3	% 15-35 arası kopma var
4	% 35-65 arası kopma var
5	> % 65 kopma var

3.4.17. Donma testi

Donma testi yapılacak olan polimer numunesi açık bir kaba kondu. - 20 ° C 'deki dondurucuya yerleştirildi. Numune donunca, dondurucudan çıkarılarak oda sıcaklığında çözündü ve kontrol edilir. Tekrar dondurucuya konur ve donunca çıkarılarak çözünene kadar bekletilir. Kontrol edilen numunenin, donma sonrası çözüldükten sonra fiziksel görünümünde değişiklik olmaması gerekir (eski haline dönebilmelidir). Numunede kıvamlanma ya da fiziksel görünümünde değişiklik olması durumunda bu değişikliğin olduğu tekrar sayısı kaydedilir.

3.4.18. Diğer Analizler ve Hesaplamalar

Numune 60 mikronluk filtreden süzülerek filmlerin 150 °C'de 20 dakika kurutulmasıyla ölçüldü. Lateks ağırlığı (w_1) ve kurutulmuş latex ağırlığı (w_2) kullanılarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı. Polimer lateksinin çökelti içeriği, 1 litrelik polimer dispersiyonunda filtre edilebilen çöken katı parçaları, kurutulduktan sonra katı ağırlığı ile ölçüldü (ISO 4576). Viskozite, Brookfield viskozimetre ile oda şartları altında LVT3/60 ile ölçüldü (ISO 3219). Polimerlerin pH'ı, kalibre edilmiş pH metre ile ISO 976'ya göre oda sıcaklığında belirlendi.

$$Katı\% = w_2 / w_1 \times 100 \quad (3.2)$$

4. BULGULAR

4.1.ALKALİ ÇÖZÜNÜR REÇİNE SONUÇLARI

Hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplardan oluşan amfifilik polimerler, moleküller arası hidrofobik etkileşimlerinin sonucunda polimer partiküllerini stabilize ederek, miseller gibi kümeler oluşturabilir. [38-42] Stabilizasyon teorisine göre [41,42], alkali fazında çözünen kısımlara sahip bu yapılar, polimer partikülleri çevresinde sterik bariyer oluşturur. Stabilizör zincirinde moleküllerin desorpsiyonunu önlemek için partikül yüzeyine sıkı sıkıya tutunan sabitleyici yapılar bulunur. [43] Hidrofilik kabuk ve hidrofobik çekirdeğe sahip amfifilik çekirdek-kabuk polimer dispersiyonları daha iyi pigment dispersiyonu, ıslatma ve tekrar ıslanma özellikleri ve serbest çözülme kararlılığı sergiler. [44,45] Bu amfifilik çekirdek-kabuk polimerleri genellikle yüzey aktif (AÇR) kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanır. [46-53] AÇR'ler, karboksilik asit veya asit anhidrid gibi hidrofilik grupları olan monomerler ve bazı hidrofobik monomerlerden elde edilen kopolimerleridir. Amfifilik çekirdek-kabuk polimerlerinin iki aşamalı hazırlama prosesinde, AÇR'ler önce alkali sulu çözeltiler içinde çözülür ve daha sonra kritik agregat konsantrasyonunun (KAK) üzerinde misel benzeri agregatlar oluşturur, bunu agregatlar içerisinde çekirdek polimerler oluşturmak üzere monomerlerin polimerizasyonu izler. AÇR'ler, yeterince iyi koloidal stabilite sağlamak için emülsiyon polimerizasyonunda yüksek seviyelerde kullanılırlar. Bu nedenle, çekirdek polimerlerinin dış yüzeyinde yeterli kalınlıkta hidrofilik bir kabuk gibi davranırlar.

Genel olarak, AÇR'lerin iki önemli grubu vardır. Birinci grup, akrilik asit [47-49] veya metakrilik asidin [50] rastgele kopolimerleri ve stiren ve butil akrilat gibi hidrofobik monomerleri içerir. Bu kopolimerler polimerik emülsiyonlaştırıcı olarak kullanılarak, iyi koloidal kararlılığa sahip lateksler hazırlanabilir. Diğer grup stiren-maleik anhidrit (SMA) kopolimer reçineleridir. [51-53] Çalışmada kullanılan AÇR'ler, yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi. Tüm AÇR numunelerin katı içeriği teorik olarak %26,5 olarak ayarlandı. Sentezlenen numunelerin teorik katı madde oranı ile ölçülen oran arasında maksimum farkın % 3 olduğu hesaplandı. Sentezlenen AÇR'ler tamamen nötralize edildi ve sonra pH 10± 1'e ayarlandı. AÇR'lerde gerçekleştirilen Gaz Kromatografisi (GC) analizleri, polimerizasyonun % 100'e yakın oranda dönüşüm ile gerçekleştiğini ve tüm denemelerde reaksiyona girmeyen toplam monomer içeriğinin 100 ppm'in altında olduğunu

gösterdi. Hazırlanmış olan AÇR'lerin analizlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de özetlendi.

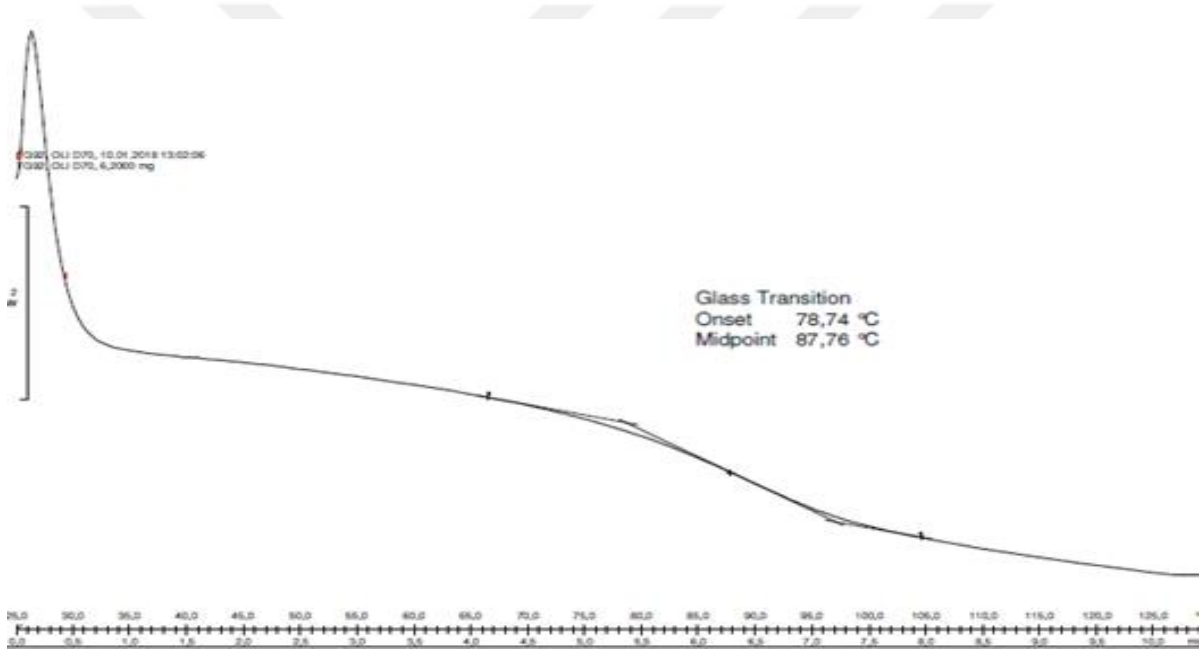
Tablo 4.1: Alkali çözünür reçine (AÇR) özellikleri.

AÇR Adı	Solid 25±2% (Thr:26,5)	pH	Vis. (cp)	Tg teorik (°C)	Tg DSC (°C)	Serbest monomer sonuç (ppm)	Molekül ağırlığı (Dalton)
A	26,6	10,4	140	72,9	71,2	6 MMA; 0 MAA; 6,6 EA	10.788
B	26,0	10,3	80	73,2	71,6	2,7 MMA; 0 MAA; 0 EA	13.850
C	26,6	9,9	40	73,6	71,5	8,8 MMA; 9 MAA; 6,7EA	19.676
D	26,1	10,3	110	74,0	73,4	4,9 MMA; 5,9 MAA; 0,7 EA	16.650
E	25,7	10,2	180	74,3	73,3	0 MMA; 0,7 MAA; 3,6 EA	18.285
F	26,0	10,1	100	75,0	74,1	11 MMA; 0 MAA; 6,9 EA	10.856
G	26,4	10,0	200	75,8	73,8	2,5 MMA; 1,1 MAA; 0,7 EA	12.245
H	26,6	9,7	100	77,2	75,5	3 MMA; 0,8 MAA; 9 EA	17.689
I	26,9	9,6	255	78,6	77,0	14 MMA; 0,2 MAA; 6 EA	11.060
K	26,0	10,3	10	85,9	85,0	3 MMA; 9 MAA; 0,6 ST	10.179
L	26,0	10,1	25	86,6	85,2	2,4 MMA; 4,5 MAA; 0 ST	11.936
M	26,1	10,0	40	87,3	88,0	1 MMA; 7 MAA; 6,6 ST	14.545
N	26,8	9,9	20	88,0	87,8	0 MMA; 0,9 MAA; 0,6 ST	14.141
O	26,0	10,1	15	88,7	87,1	11 MMA; 2,8 MAA; 4 ST	18.090
P	26,2	9,9	20	90,2	88,6	2 MMA; 9 MAA; 0,6 ST	19.889
Q	26,0	9,9	100	92	92	1,3 MMA; 4MAA; 0,7 ST	16.400
S	26,6	9,9	200	68,8	67,3	4 MMA; 5 MAA; 0,2 EHA	18.299
T	26,3	9,7	440	95,5	93,9	5 MMA; 0,9 MAA; 0,5 ACN	18.699
U	26,4	9,8	180	71,4	69,5	0 MMA; 2 MAA; 0 BA	16.950

Yapılan analizlerde belirlenen camsı geçiş sıcaklığı (Tg) teorik olarak Fox ilişkisi kullanarak elde edilmiştir. [54] Tg; kopolimerin cam geçiş sıcaklığıdır. Tg_l, Tg_2, Tg_3 ve Tg_n ilgili homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığıdır ve W_l, W_2, W_3, Wn, ilgili grupların ağırlık fraksiyonudur.

$$1/\,Tg = W_l/Tg_1 + W_2/Tg_2 + W_3/Tg_3 + \ldots.. + Wn/Tg_n \qquad (4.1)$$

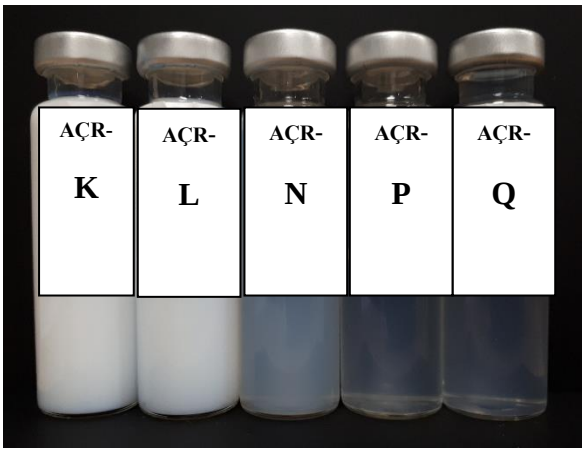
Hesaplanan teorik Tg değeri ile, ölçülen arasında maksimum farkın % 3 oluşu, monomerlerin reçeteye öngörülen oranda ilave edildiğini ve tamamen polimerleştiğini gösterdi. AÇR'lerin analizi ile ilgili verilere örnek olması açısından AÇR-N'ye ait grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Deneme 13 (AÇR-N)'e ait DSC grafiği.

Sentezlenen AÇR'lerin molekül ağırlıklarının 10.000 ±5000 dalton arasında olduğu görüldü. Yapılan karşılaştırmalarda molekül ağırlığının benzer olduğu ve küçük farklılıkların değerlendirmelerde etki etmeyeceği kabul edildi.

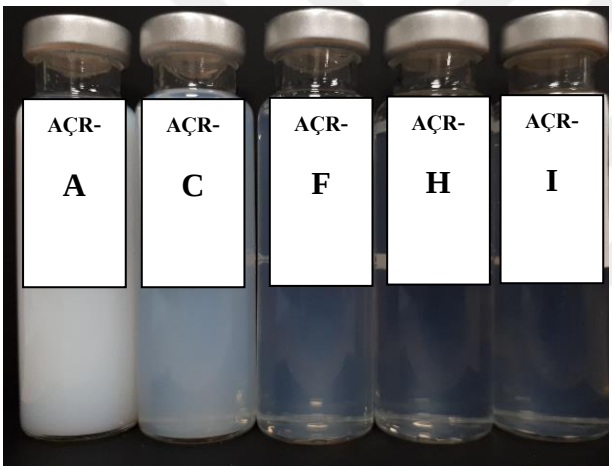
Hazırlanan alkali çözünür reçinelerin görünüş ve bulanıklık değerleri aşağıdaki gibi karşılaştırıldı.



Şekil 4.2: Farklı MAA oranına sahip ST/MMA bazlı AÇR'nin alkalide çözünme sonrası görüntüleri.

Tablo 4.2: Farklı MAA oranına sahip ST/MMA bazlı AÇR'lerin alkalide çözünme sonrası turbidite değerleri.

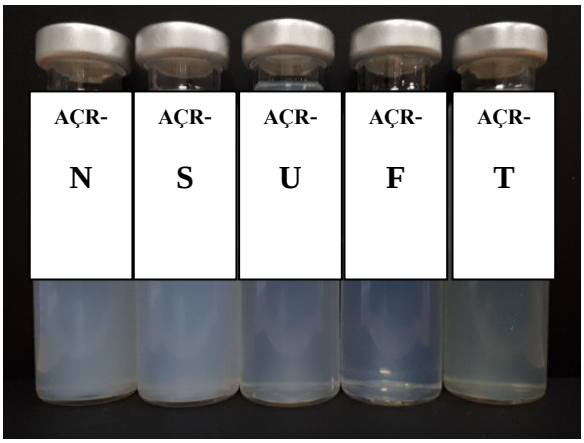
AÇR Adı	MAA (%)	Turbidite (NTU)
K	4	710,00
L	5	360,00
N	7	100,00
P	10	50,00
Q	12	40,00



Şekil 4.3: Farklı MAA oranına sahip EA/MMA bazlı AÇR'nin alkalide çözünme sonrası görüntüleri.

Tablo 4.3: Farklı MAA oranına sahip EA/MMA bazlı AÇR'lerin alkalide çözünme sonrası turbidite değerleri.

AÇR Adı	MAA (%)	Turbidite (NTU)
A	4	450,00
C	5	190,00
F	7	70,00
H	10	42,00
I	12	40,00



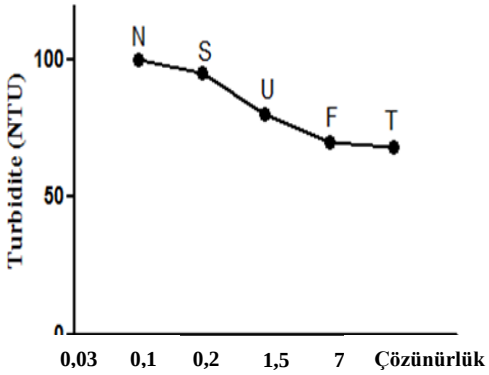
Şekil 4.4: Suda çözünürlükleri farklı olan komonomerlerle sentezlenen AÇR'nin alkalide çözünme sonrası görüntüleri.

Tablo 4.4: Suda çözünürlükleri farklı olan komonomerlerle sentezlenen AÇR'lerin alkalide çözünme sonrası turbidite değerleri.

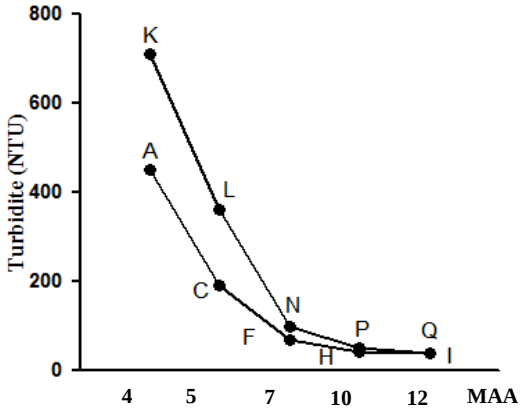
AÇR Adı	Monomerin suda çözünürlüğü (% wt, 20°C)	Turbidite (NTU)
N (ST)	0,03	100
S (EHA)	0,1	95
U (BA)	0,2	80
F (EA)	1,5	70
T (ACN)	7	68

Şekil 4.2 ve 4.3'deki sonuçlara göre, MAA içeriği, sentezlenmiş olan AÇR örneklerinin NH_3 çözeltisinde çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Aynı şekilde monomerlerin hidrofilitesi de alkalide çözünürlükte etkiye sahiptir. (Şekil 4.4)

AÇR'lerin Tablo 4.2 -4.4 arasında gösterilen turbidite değerleri, görünüşleri desteklemektedir. Ayrıca ilgili tablolardan çizilmiş olan grafiklerden de asit gruplu monomer (MAA) oranının, kullanılan 3. monomerin çözünürlüğüne oranla daha fazla etkin olduğu görülmektedir. İleriki çalışmalarda artan asit miktarının polimer yapısı üzerine etkileri detaylıca değerlendirildi.



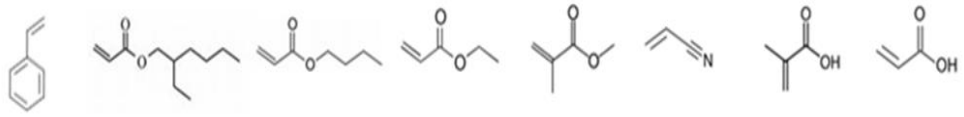
Şekil 4.5: Monomer türü, sudaki çözünürlük ile bulanıklık değişimi.



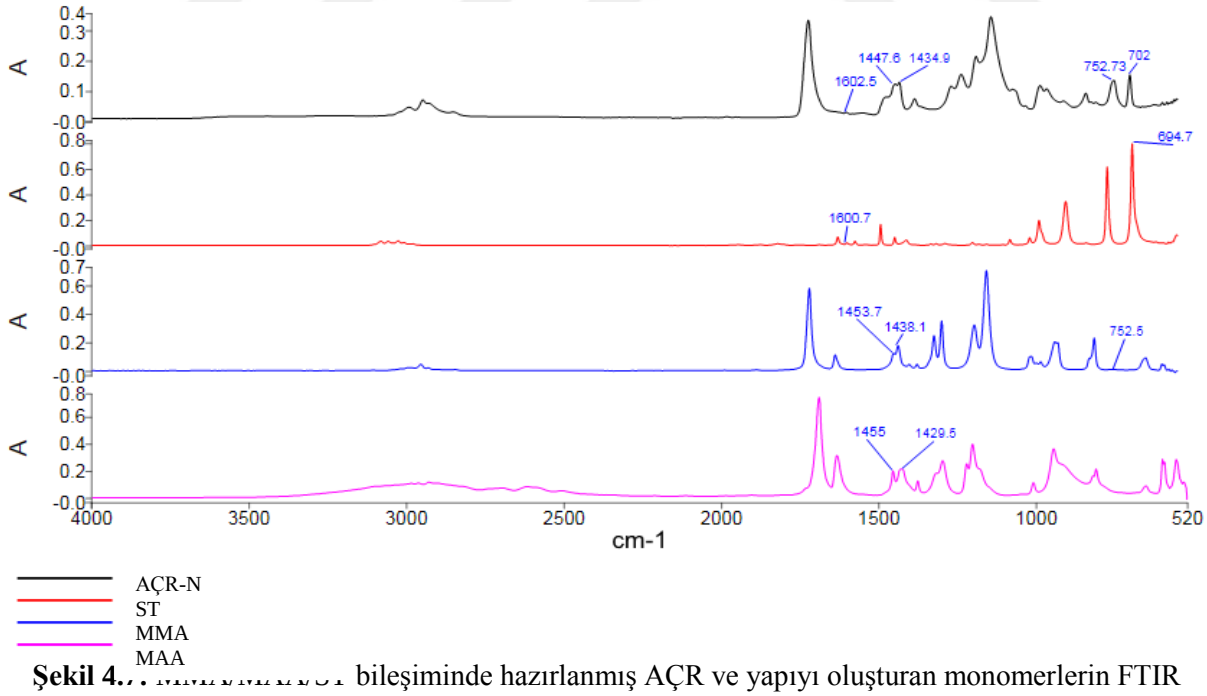
Şekil 4.6: MAA oranı ile iki gruptaki (ST ve EA) ürünlerin bulanıklıklarının değişimi.

Monomerlerin sudaki çözünürlük ve homopolimer yapılarının camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 4.5'de gösterildi.

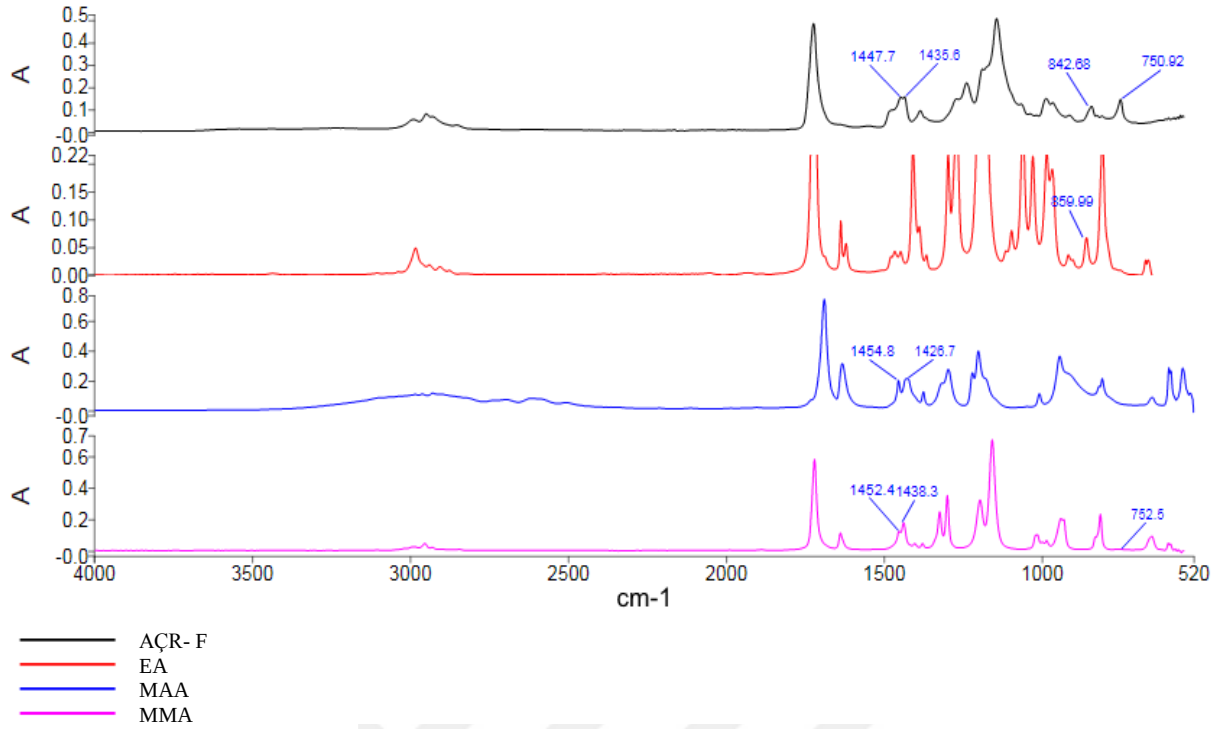
Tablo 4.5: Monomerler özellikleri.

	ST	EHA	BA	EA	MMA	ACN	MAA	AA
Yapı								
Homopolimer Tg,°C	100	-70	-54	-17	105	140	180	90
Suda Çözünürlük(% wt, 20°C)	0,03	0,1	0,2	1,5	1,5	7	Tam	Tam

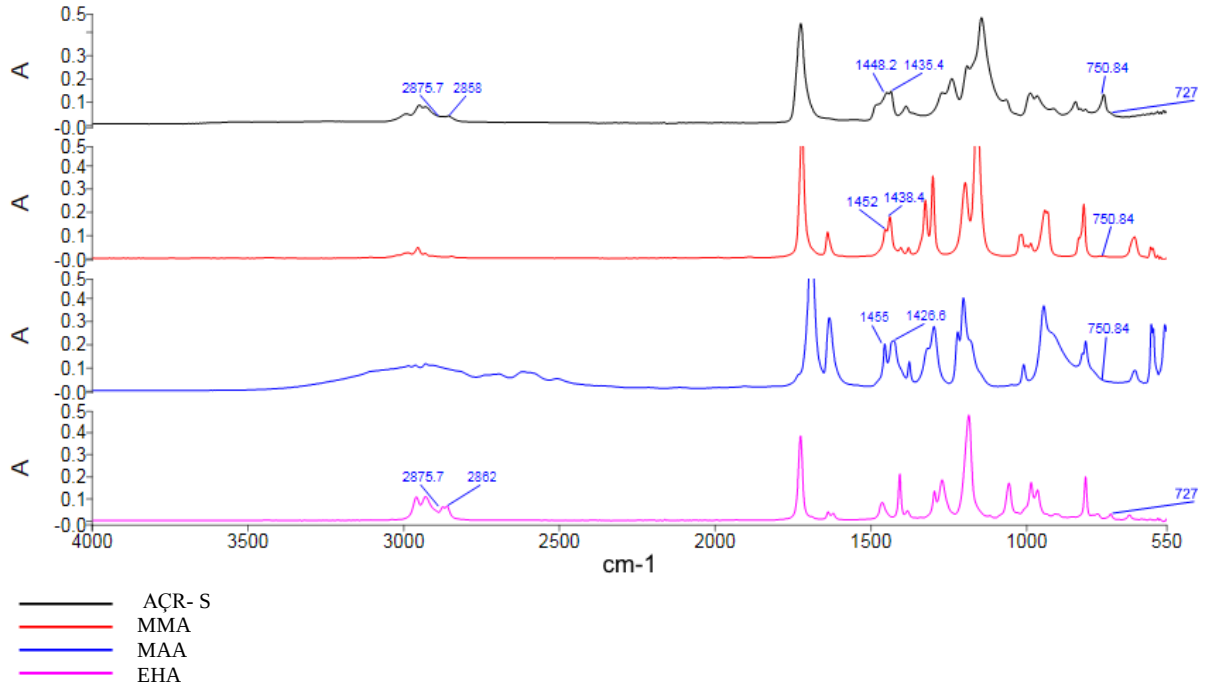
Sentezlenen AÇR'lerin yapılarının ortaya konulması için gerçekleştirilen FTIR analizinde % 7 MMA/% 80 MAA/% 13 EA, ST, EHA, ACN, BA içeren ürünler örnek olarak seçilmiştir. Çalışmada sentezlenen ürünlerin FTIR spektrumları Şekil 4.7- 4.11'de verilmiştir.



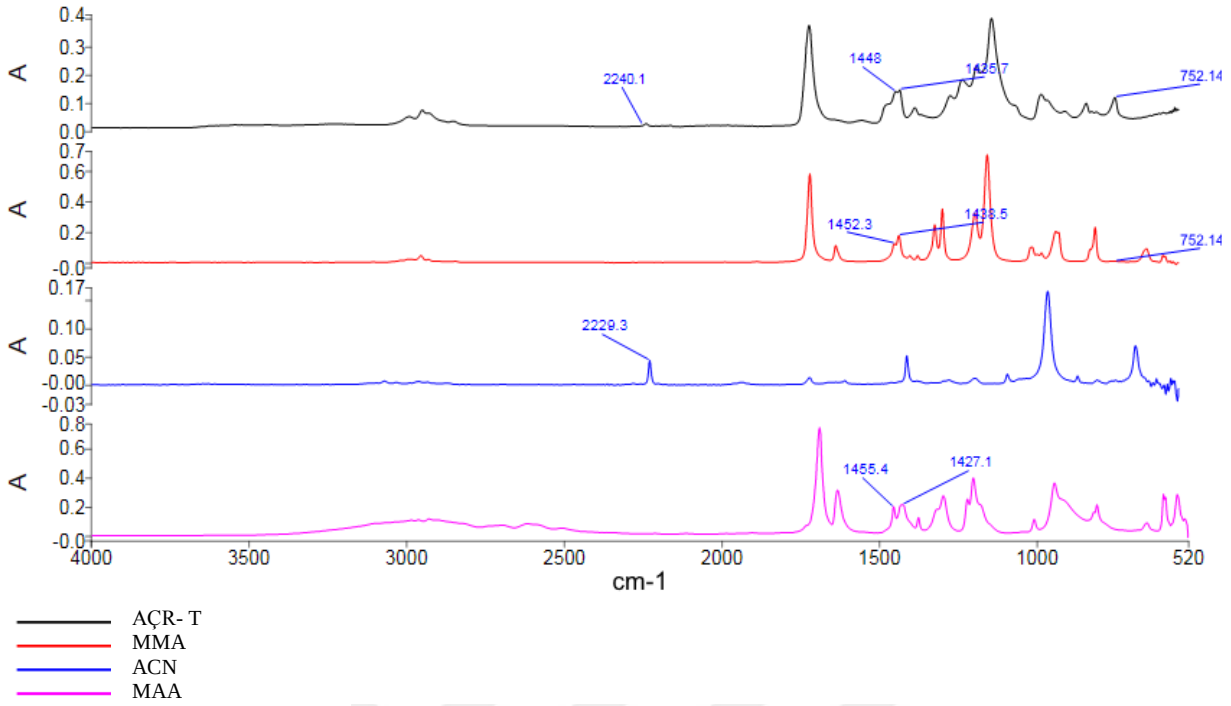
Şekil 4.7: MMA/MAA/ST bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.



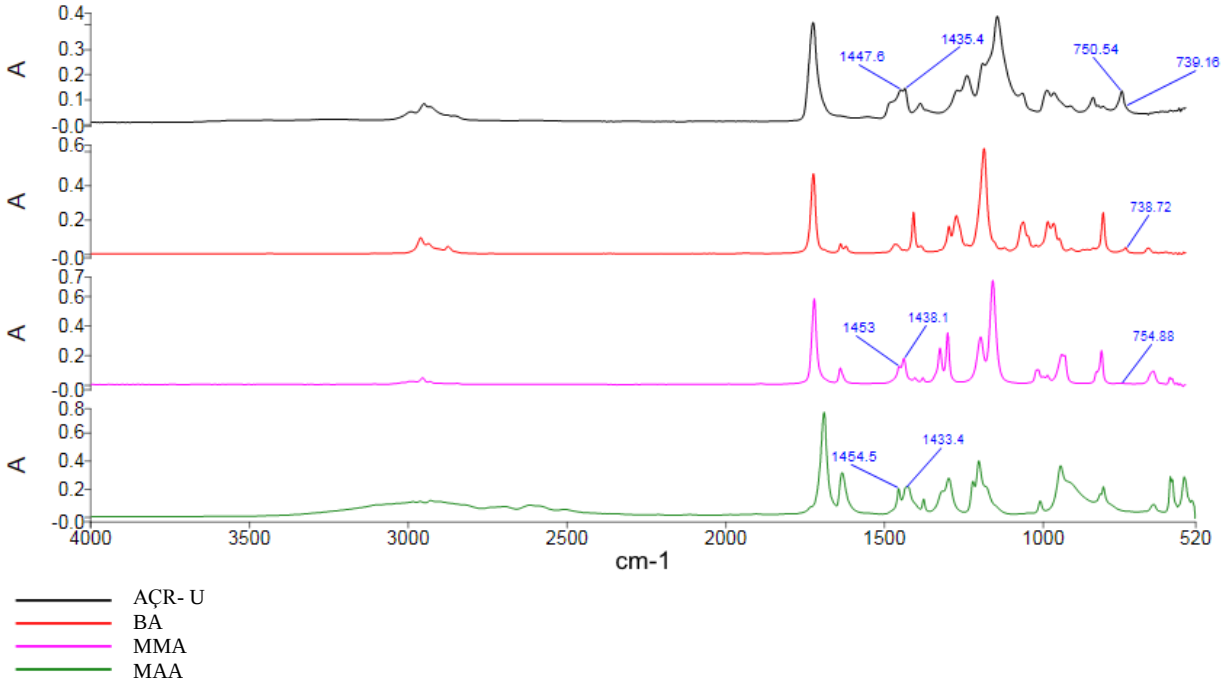
Şekil 4.8: MMA/MAA/EA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.9: MMA/MAA/EHA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.10: MMA/MAA/ACN bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.11: MMA/MAA/BA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.

Şekil 4.7'de, MMA/MAA/ST bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları verildi.

MMA spektrumunda, karakteristik absorpsiyon tepeleri görülmektedir. 1453 cm^{-1} ve 1438 cm^{1}'de, -CH_3 grubunun C-H bağlarının eğilme titreşimine ait absorpsiyon tepeleri, 754 cm^{-1}'de, α-metil grubu titreşimlerine ait absorpsiyon tepesi görülmektedir.[55] MAA spektrumundaki 1727 cm^{-1}'deki tepeler -COOH grubundaki C=O bağına ait gerilme titreşimine karşılık gelir. [56] ST spektrumundaki 1600 cm^{-1}'deki tepe aromatik grubun halka gerilmesine karşılık gelir. 695 cm^{-1} düzlem halka eğilme modundan kaynaklanan absorpsiyon tepesi görülmektedir. [57] Spektrumda N isimli AÇR'de gerek MMA ve MAA, gerekse ST'e ait tepelerin bir arada bulunması, MMA/MAA/ST bazlı yapının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.8'de, MMA/MAA/EA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları incelenmiştir. Daha önce açıklanan MAA ve MMA monomerlerinin benzer tepeleri gözlenmiştir. EA spektrumundaki 860 cm^{-1}'deki tepe esterin C-O zincir titreşimine karşılık gelir. [58] Spektrumda F isimli AÇR'de gerek MMA ve MAA, gerekse EA'a ait tepelerin bir arada bulunması, MMA/MAA/EA bazlı yapının oluştuğunu göstermektedir.

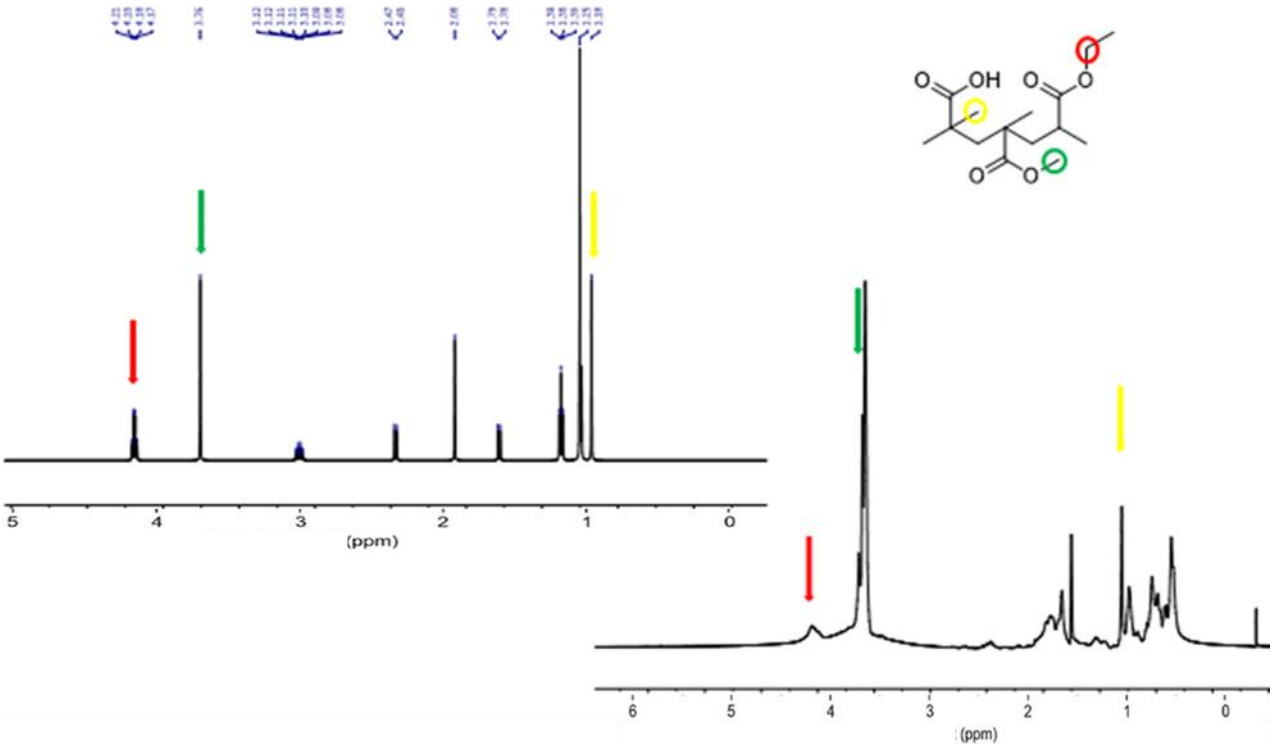
Şekil 4.9'da, MMA/MAA/EHA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları incelenmiştir. Daha önce açıklanan MAA ve MMA monomerlerinin benzer tepeleri gözlenmiştir. EHA spektrumundaki 2875- 2860cm^{-1} arasındaki tepeler CH germe titreşimlerine karşılık gelir. [59] Spektrumda S isimli AÇR'de gerek MMA ve MAA, gerekse EHA'a ait tepelerin bir arada bulunması, MMA/MAA/EHA bazlı yapının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.10'da, MMA/MAA/ACN bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları incelenmiştir. Daha önce açıklanan MAA ve MMA monomerlerinin benzer tepeleri gözlenmiştir. ACN spektrumundaki karakteristik 2230 cm^{1}'deki tepe nitril bandına karşılık gelir. [60] Spektrumda T isimli AÇR'de gerek MMA ve MAA, gerekse ACN'e ait tepelerin bir arada bulunması, MMA/MAA/ACN bazlı yapının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.11'de, MMA/MAA/BA bileşiminde hazırlanmış AÇR ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları incelenmiştir. Daha önce açıklanan MAA ve MMA monomerlerinin benzer tepeleri gözlenmiştir. BA spektrumundaki 738 cm^{-1}'deki tepe n-bütil gruplarının metilen salınım bandına karşılık gelir. [57] Spektrumda U isimli AÇR'de gerek

MMA ve MAA, gerekse BA'a ait tepelerin bir arada bulunması, MMA/MAA/BA bazlı yapının oluştuğunu göstermektedir.

Polimerizasyon aşamasında kullanılacak olan, %7 MAA içeren ve standart olarak seçilen AÇR'lerin (MMA-MAA-EA&ST) karakterizasyonu için, H^1-NMR analizi yapıldı. Öncelikle tahmini kimyasal yapı ChemDraw programı ile çizildi. Çizilen bu molekülün öngörülen NMR spektrumu MestReNova progamı ile model olarak çıkartıldı. Ardından Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilen model grafik ile ölçümü yapılan AÇR'ye ait spektrum literatür verileri ile birlikte değerlendirildi.

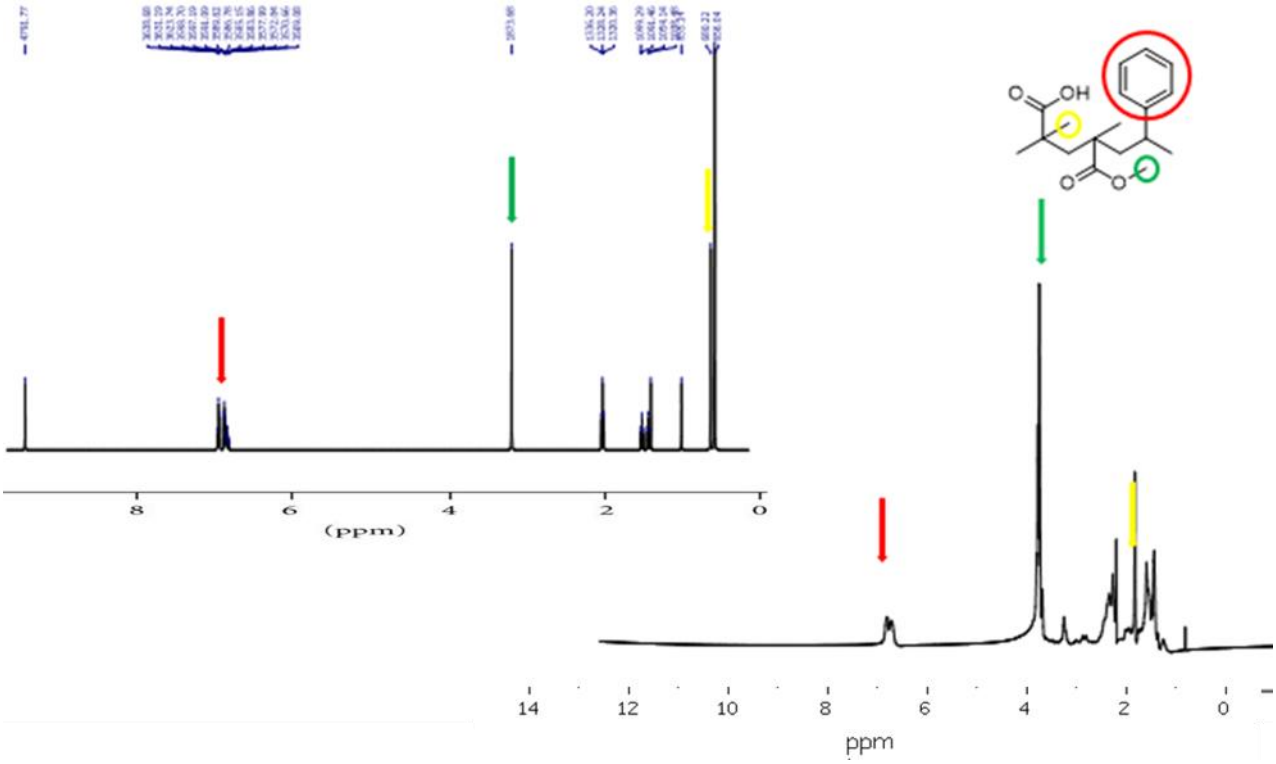


Şekil 4.12: MMA-MAA-EA monomer kompozisyonuna sahip AÇR'nin NMR spektrumları.

MMA-MAA-EA monomer kompozisyonuna sahip AÇR'ye ait kimyasal yapıdaki kırmızı daire ile işaretlenmiş olan etil grubunun protonlarını gösterir. Bu protonlar model proton NMR grafiğinde 4-4,5 ppm civarında dörtlü tepe verirken, ölçümü yapılan AÇR'ye ait NMR grafiğinde de yine aynı noktada tekli ve yaygın bir tepe olarak görüldü.

Çizilen kimyasal yapıdaki sarı daire metakrilik aside ait $-CH_3$ grubu protonlarını gösterir, bu protonlar model proton NMR grafiğinde 1,2-1,5 ppm civarında tepe vermiştir, ölçümü yapılan AÇR'ye ait NMR grafiğinde de yine aynı noktada benzer tepe görüldü. Yeşil daire metil

metakrilata ait -$COOCH_3$ grubunun protonlarını gösterir, bu protonlar model proton NMR grafiğinde 3,7 ppm civarında tepe vermiştir. Ölçümü yapılan AÇR'ye ait NMR grafiğinde de yine aynı noktada bu tepe görüldü. Veriler literatür verileri ile de uyumludur. [61,62]

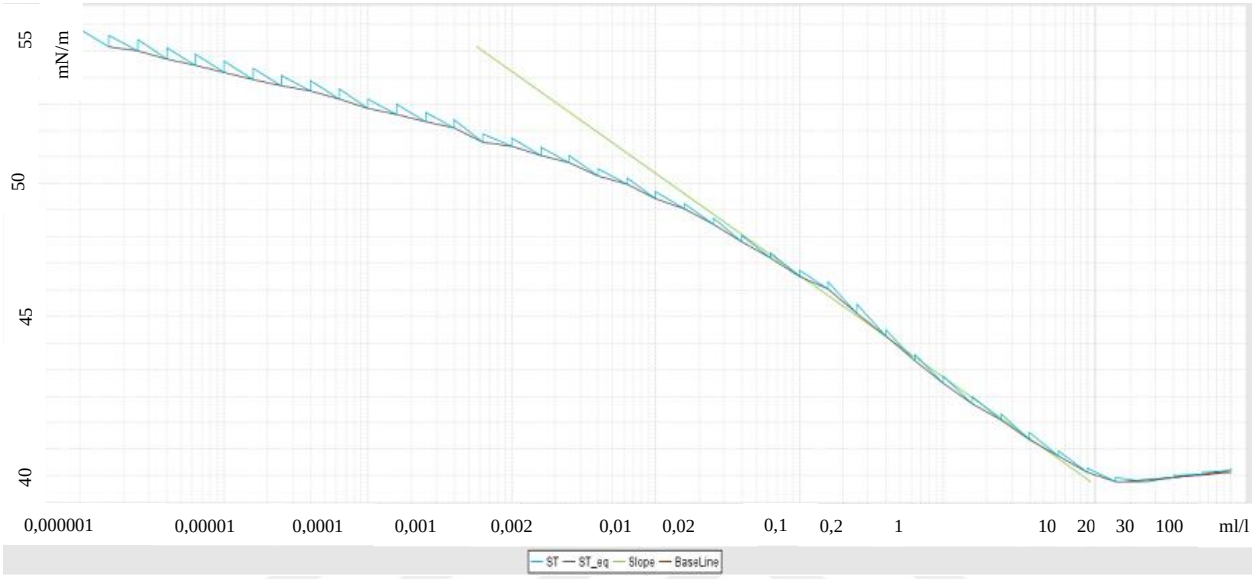


Şekil 4.13: MMA-MAA-ST monomer kompozisyonuna sahip AÇR'nin NMR grafikleri.

MMA-MAA-ST monomer kompozisyonuna sahip AÇR'ye ait kimyasal yapıdaki kırmızı daire stirene ait karakteristik aromatik halkanın protonlarını gösterir, bu protonlar model proton NMR grafiğinde 7-7,5 ppm civarında tepe vermiştir ölçümü yapılan AÇR'ye ait NMR grafiğinde de yine aynı noktada benzer tepe görüldü. Diğer yapılar üstteki AÇR'ye benzer olup, model grafikte görünen tepeler AÇR'ye ait grafikte de benzer lokasyonlarda görüldü. Veriler literatür verileri ile de uyumludur. [62,63]

Kritik agregat konsantrasyonu, yüzey aktif maddenin yüzeyde yoğun hale gelmesi sonucu ilave moleküllerin agregat oluşturduğu konsantrasyondur. Şekil 4.14, AÇR konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak yüzey gerilimi sonuçlarını göstermektedir.

KAK, genellikle yüzey gerilim eğrisinin eğimini gösteren doğrunun yatay ekseni kestiği nokta olarak belirlenir. Sentezlenen alkali çözünür reçineler, emülsiyon polimerizasyonunda yüzey aktif gibi kullanıldığı için, MAA oranı ortalama değerde (% 7) kullanılan AÇR-N üzerinden kritik agregat konsantrasyonu tayini yapıldı ve kritik agregat konsantrasyonu 11.3 ml / l bulundu. Polimer sentez reçeteleri bu değer dikkate alınarak hazırlandı.



Şekil 4.14 : MMA-MAA-ST AÇR'nin konsantrasyona bağlı yüzey gerilimi grafiği.(AÇR-N konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey gerliminin değişimi).

4.2.POLİMER SONUÇLARI

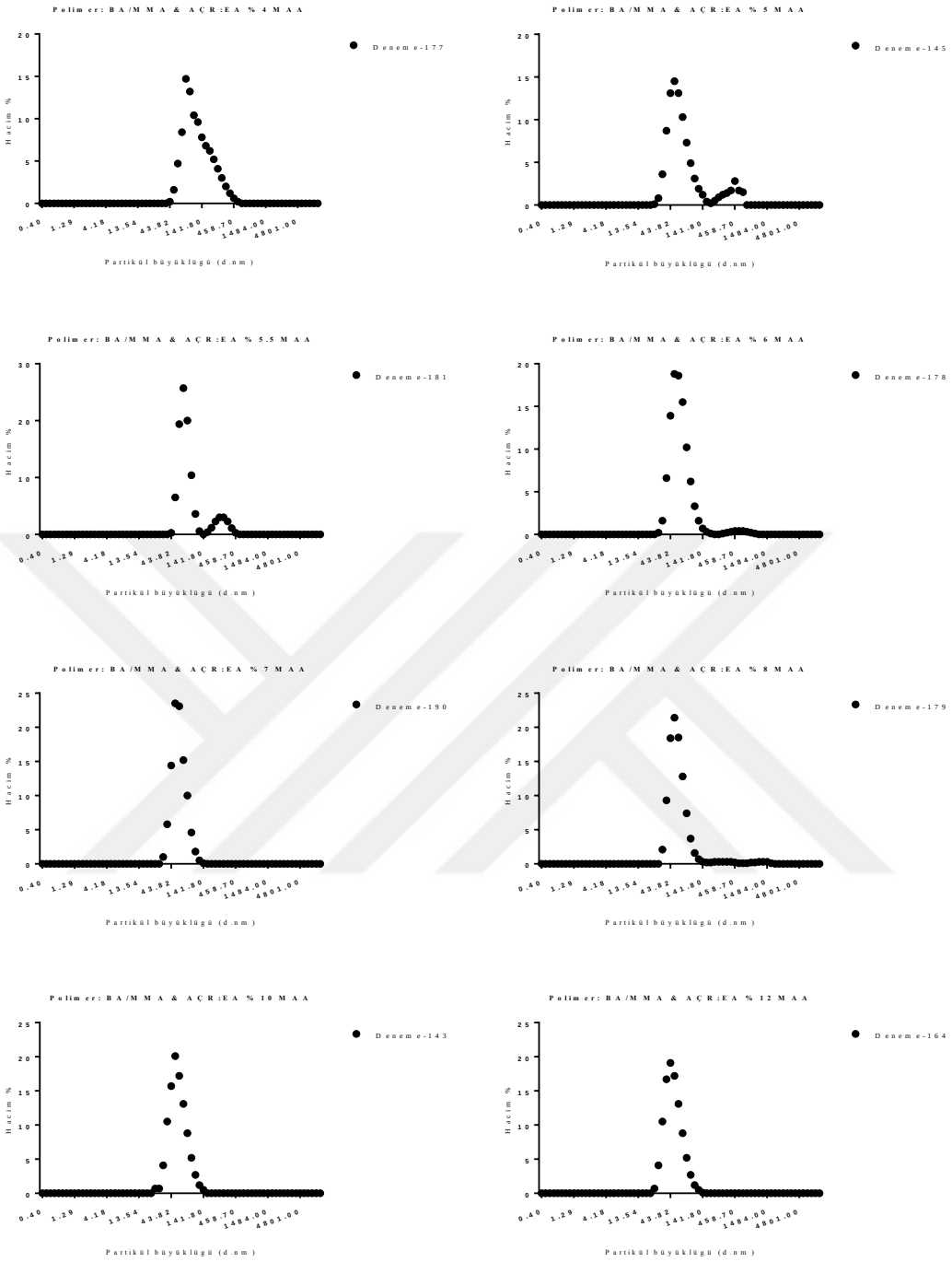
Lateksler, semi-batch emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi. Tüm polimerlerin katı içeriği % 43±2 aralığında olup, pH; 10± 1 civarındadır. GC analizleri, polimerizasyonun %100 oranına çok yakın düzeyde gerçekleştiğini ve tüm denemelerde reaksiyona girmeyen monomer içeriğinin 100 ppm'in altında olduğunu gösterdi. Hazırlanan ve BA/MMA=60:40 olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar Tablo 4.6'da özetlendi.

Tablo 4.6: EA ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/MMA(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar.

Deneme No	Monomer oranı (60/40)	AÇR adı (% MMA)	Solid teorik	Solid (g/L)	pH	Vis. (cps)	Ortalama Partikül boyutu(nm)	Tg (˚C)	Serbest monomer (ppm)
177	BA/ MMA	A(%4)	42,5	42,4	9,8	210	140	11,9-70,6	0.2MMA/ 0.01BA
180	BA/ MMA	B(%4,5)	43,7	43,8	9,9	110	93(%86)/ 428(%14) *Ort: 140*	12,7-71,1	0.5MMA/ 0.01BA
145	BA/ MMA	C(%5)	44,1	44	9,5	50	75(%85)/ 337(%15) *Ort: 114*	12,8-70,8	0.2MMA/ 0.11BA
181	BA/ MMA	D(%5,5)	44	43,8	9,8	80	70(%86)/ 279(%14) *Ort: 99*	9,7-69,9	0.1MMA/ 0.15BA
178	BA/ MMA	E(%6)	43	42,8	9,8	130	62	11,1-72,4	0.1MMA/ 0.1BA
190	BA/ MMA	F(%7)	43,4	43,3	9,4	40	60	10,5-73,5	0.1MMA/ 0BA
179	BA/ MMA	G(%8)	43,1	43	9,9	150	57	10,8-70,7	0.7MMA/ 0.2BA
143	BA/ MMA	H(%10)	43,1	43,2	9,3	100	55	9.8-72,2	0.9MMA/ 0.2BA
164	BA/ MMA	I(%12)	43,8	43,6	9,3	8400	50	11-76,8	0.6MMA/ 0.2BA

NOT: Bimodal ürünlerde ortalama partikül boyutları dağılım oranları(%) dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Yapılan analizlerde teorik hesaplanan (Denklem 4.1) camsı geçiş sıcaklığı değeri ile analizle elde edilen değer arasında maksimum farkın % 3 oluşu, kullanılan monomerlerin reçeteye uygun oranda ilave edildiğini gösterdi. BA/ MMA ve BA/ ST polimerlerinin Tg değeri teorik olarak ≈12 ˚C'dir. Bunun yanı sıra kabuk görevi gören AÇR nedeniyle ikinci bir Tg değeri de bulundu. AÇR'lerde kullanılan MAA miktarlarının ve ko-monomerlerin farklılaştırılmasıyla sentezlenen polimerlerin partikül boyutu dağılımı aşağıdaki şekilde incelenmiştir.

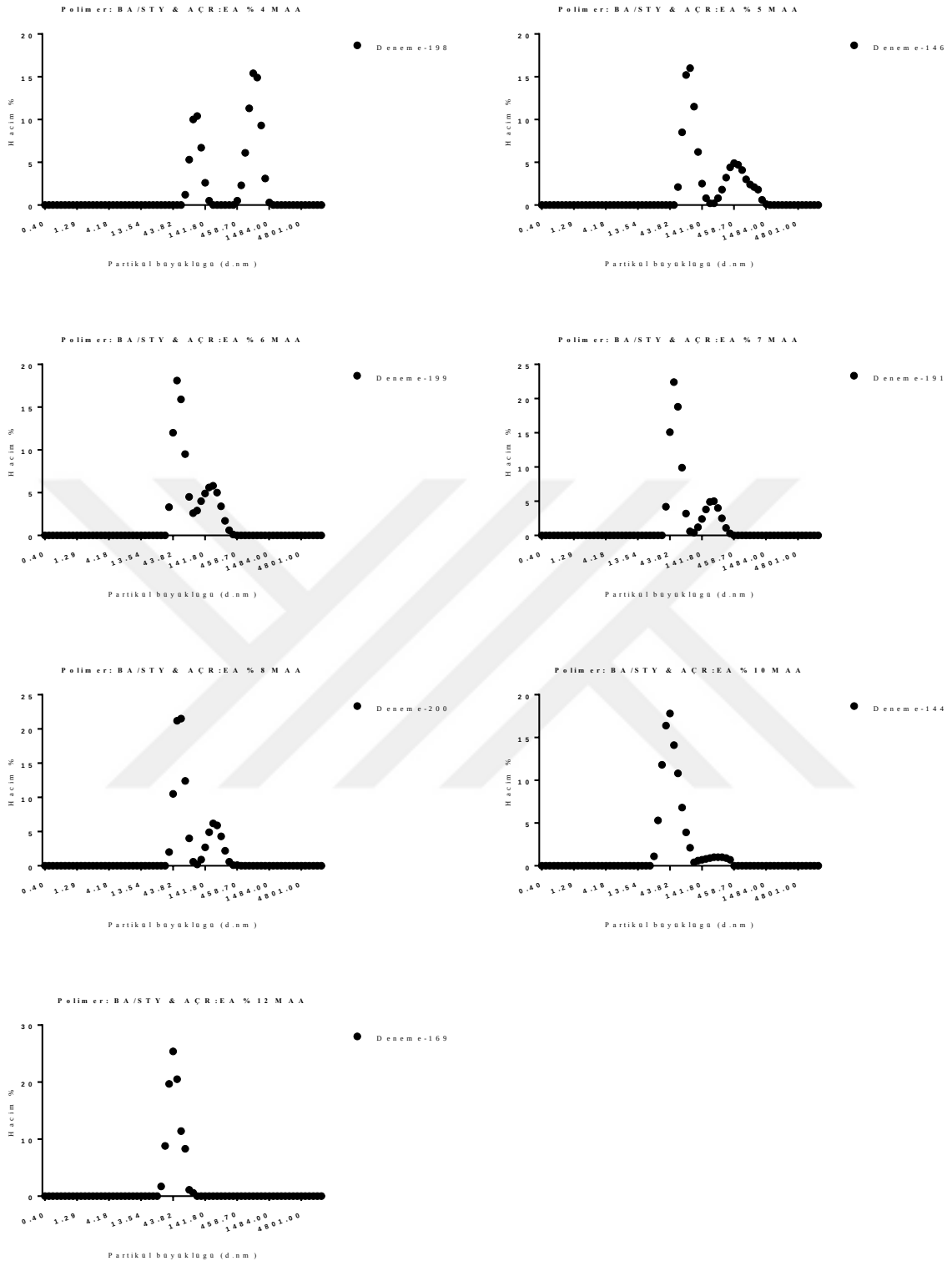


Şekil 4.15: EA bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/MMA(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.

Tablo 4.7: EA ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/ST(60:40)olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar.

Deneme No	Monomer oranı (60/40)	AÇR adı (% MMA)	Solid teorik	Solid (g/L)	pH	Vis. (cps)	Ortalama Partikül boyutu(nm)	Tg (˚C)	Serbest mon. (ppm)
198	BA / ST	A(%4)	42,5	42,2	9,4	25	103(%37) /868(%63) *Ort: 585*	10,8-70,5	1,8BA/ 2,6 ST
146	BA / ST	C(%5)	44,1	43,8	9,3	70	100(%55) /783(%45) *Ort: 407*	8,7-71,1	2,1BA/ 0,6ST
199	BA / ST	E(%6)	43	42,8	9,3	40	57(%64) /177(%36) *Ort: 100*	8,2-72,3	1,3BA/ 2,5ST
191	BA / ST	F(%7)	43,4	43,3	9,2	50	55(%74) /212(%26) *Ort: 96*	7,0-80,1	0,8BA/ 3,6ST
200	BA / ST	G(%8)	43,1	43,1	9,3	60	52(%72) /220(%28) *Ort: 99*	8,2-70,4	2,1BA/ 1,6ST
144	BA / ST	H(%10)	43,1	42,9	9,1	85	49(%90) /253(%10) *Ort: 69*	9,9-72,7	1,7BA/ 0,8ST
169	BA / ST	I(%12)	43,8	43,6	9,1	900	48	10,4-76,8	1,8BA/ 0,9ST

NOT: Bimodal ürünlerde ortalama partikül boyutları dağılım oranları(%) dikkate alınarak hesaplanmıştır.

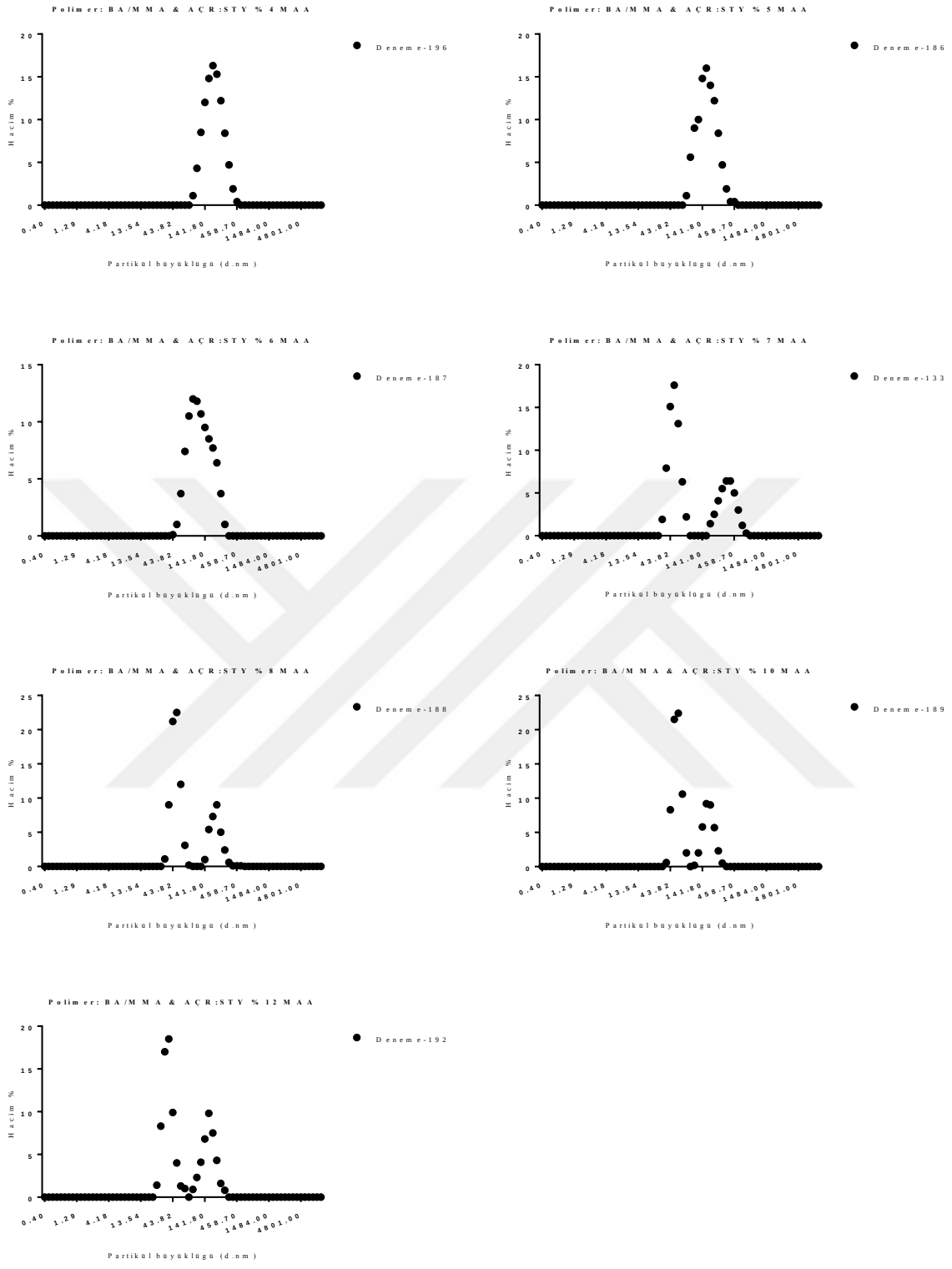


Şekil 4.16: EA bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.

Tablo 4.8: ST ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/MMA(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar.

Deneme No	M.oranı (60/40)	AÇR adı (% MMA)	Solid teorik	Solid (g/L)	pH	Vis. (cps)	OrtalamaPartikül boyutu(nm)	Tg (˚C)	Serbest monomer (ppm)
196	BA/ MMA	K(%4)	41,4	41,3	9,4	100	203	8,8-85,1	1MMA /0BA
186	BA/ MMA	L(%5)	43,2	43	9,7	110	171	9,7-84,9	2MMA /5BA
187	BA/ MMA	M(%6)	42,3	42	9,7	90	155	11-85,8	4MMA /3BA
133	BA/ MMA	N(%7)	43,5	43,4	9,5	60	375(%35)/ 52(%65) *Ort: 165*	8,0-86,1	0,25MMA /0,7 BA
188	BA/ MMA	O(%8)	43,6	43,6	9,4	60	280(%31)/ 49(%69) *Ort: 120*	11-85,4	0,9MMA /0,19 BA
189	BA/ MMA	P(%10)	42,7	42,5	9,6	180	240(%30)/ 55(%70) *Ort: 110*	9,9-87	3,2MMA /1,8 BA
192	BA/ MMA	Q(%12)	42,9	42,8	9,0	460	221(%30)/ 50(%70) *Ort: 101*	8,4-90	4,2MMA /0,7 BA

NOT: Bimodal ürünlerde ortalama partikül boyutları dağılım oranları(%) dikkate alınarak hesaplanmıştır.

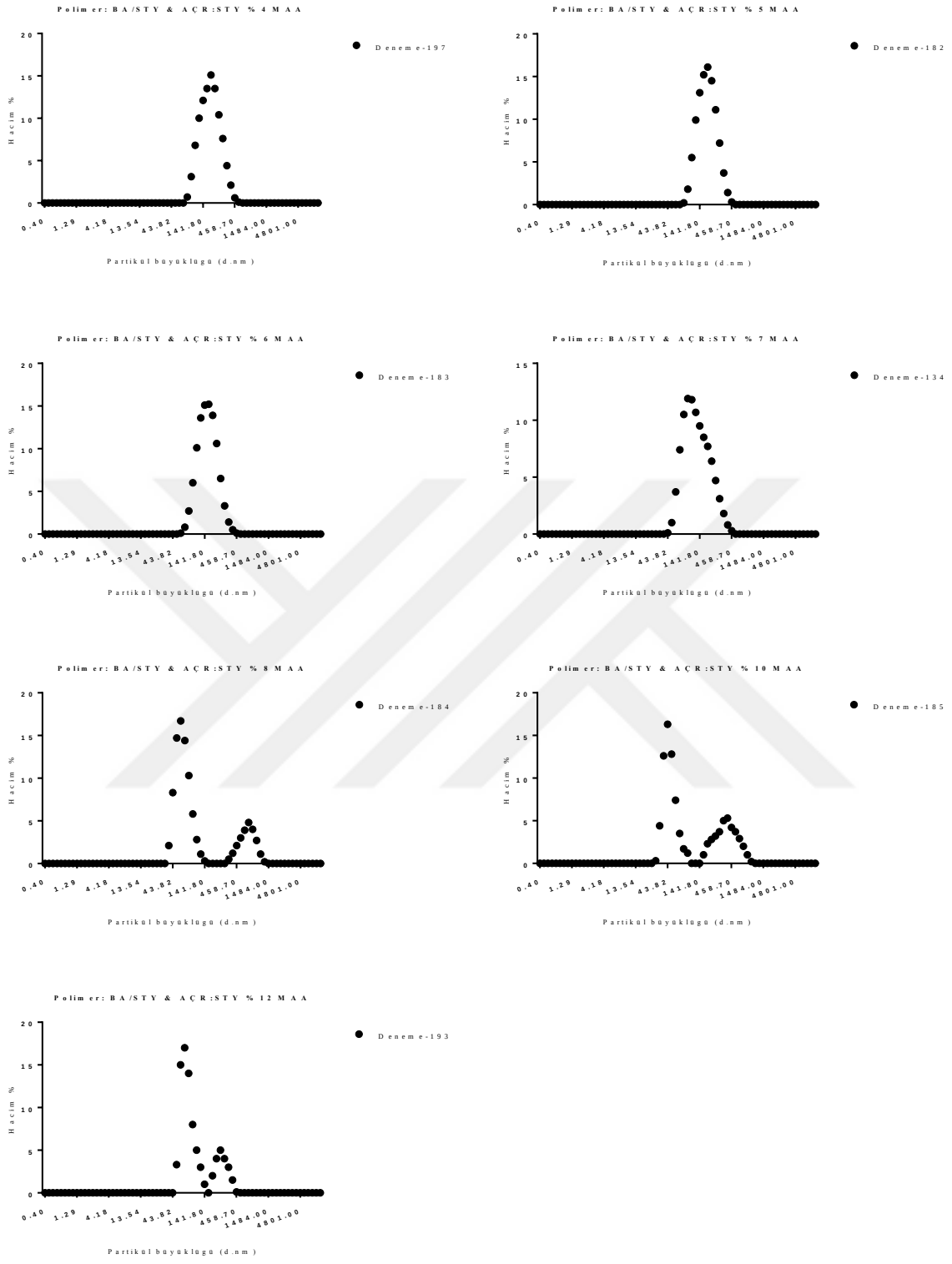


Şekil 4.17: ST bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/MMA(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.

Tablo 4.9: ST ve farklı oranlarda MAA kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/ST(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar.

Deneme No	Monomer oranı (60/40)	AÇR adı (% MMA)	Solid teorik	Solid (g/L)	pH	Vis. (cps)	Ortalama Partikül boyutu(nm)	Tg (˚C)	Serbest mon. (ppm)
197	BA / ST	K(%4)	41,4	41,3	9,4	100	196	7,7-85,2	1,5BA/ 0,5ST
182	BA / ST	L(%5)	43,2	43,2	9,6	25	195	9,9-84,9	1,3BA/ 2,5ST
183	BA / ST	M(%6)	42,3	42,5	9,7	35	165	12-85,8	1BA/ 0ST
134	BA / ST	N(%7)	43,5	43,6	9,4	60	141	12-85,1	0,4BA/ 1,3ST
184	BA / ST	O(%8)	43,6	43,5	9,3	70	254(%50) /70 (%50) *Ort: 162*	9,9-85,4	1BA/ 0,6ST
185	BA / ST	P(%10)	42,7	43	9,1	165	363(%40) /48(%60) *Ort: 174*	9,8-87,7	2,1BA/ 1,8ST
193	BA / ST	Q(%12)	42,9	42,8	9,3	200	692(%20) /50(%80) *Ort: 178*	8,4-90,8	0,6BA/ 0,3ST

NOT: Bimodal ürünlerde ortalama partikül boyutları dağılım oranları(%) dikkate alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18: ST bazlı AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin kullanılan MAA miktarına bağlı değişimi.

Yapılan çalışmalara göre benzer monomer kompozisyonuna sahip polimerlerin partikül büyüklüğü dağılımlarının, sentez için kullanılan AÇR'nin sahip olduğu MAA miktarına bağlı olarak değiştiği görüldü.

AÇR sentezinde kullanılan MAA miktarı arttıkça, önce büyük bir ortalama partikül boyutu dağılıma sahip olan polimerler , daha sonra bimodal yapıya geçiş görüldü. Sonrasında dağılım dar ve küçük tane boyutuna ulaştı. (Tablo 4.6-4.9)

Tablo 4.10: AÇR'lerdeki MAA oranı ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü değişimi (Polimer: BA/MMA).

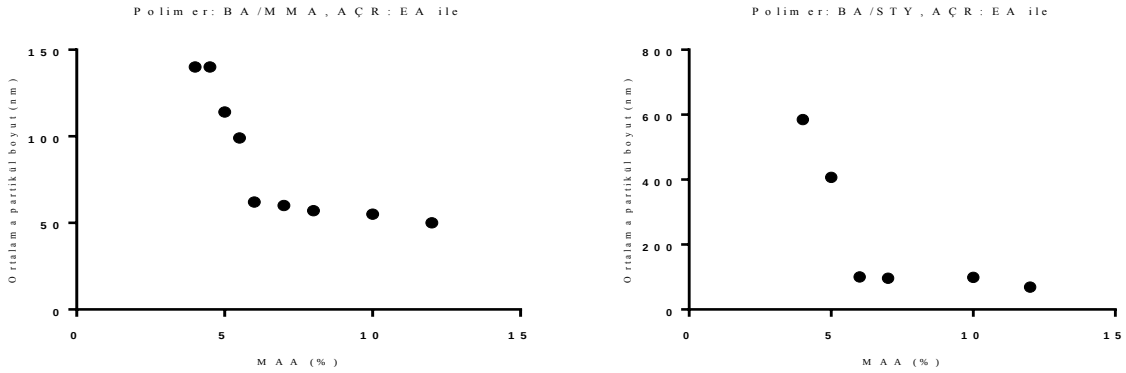
AÇR Adı	EA (%)	MAA (%)	Ortalama partikül boyutu (nm)
A	13,0	4,0	140
B	13,0	4,5	140*
C	13,0	5,0	114*
D	13,0	5,5	99*
E	13,0	6,0	62
F	13,0	7,0	60
G	13,0	8,0	57
H	13,0	10,0	55
I	13,0	12,0	50

*:Bimodal

Tablo 4.11: AÇR'lerdeki MAA oranı ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü değişimi (Polimer: BA/ST).

AÇR Adı	ST (%)	MAA (%)	Ortalama partikül boyutu (nm)
A	13,0	4,0	585*
C	13,0	5,0	407*
E	13,0	6,0	100*
F	13,0	7,0	96*
G	13,0	8,0	99*
H	13,0	10,0	69*
I	13,0	12,0	48

*:Bimodal



Şekil 4.19: AÇR'lerdeki MAA oranının polimerin ortalama partikül büyüklüğüne etkisi.

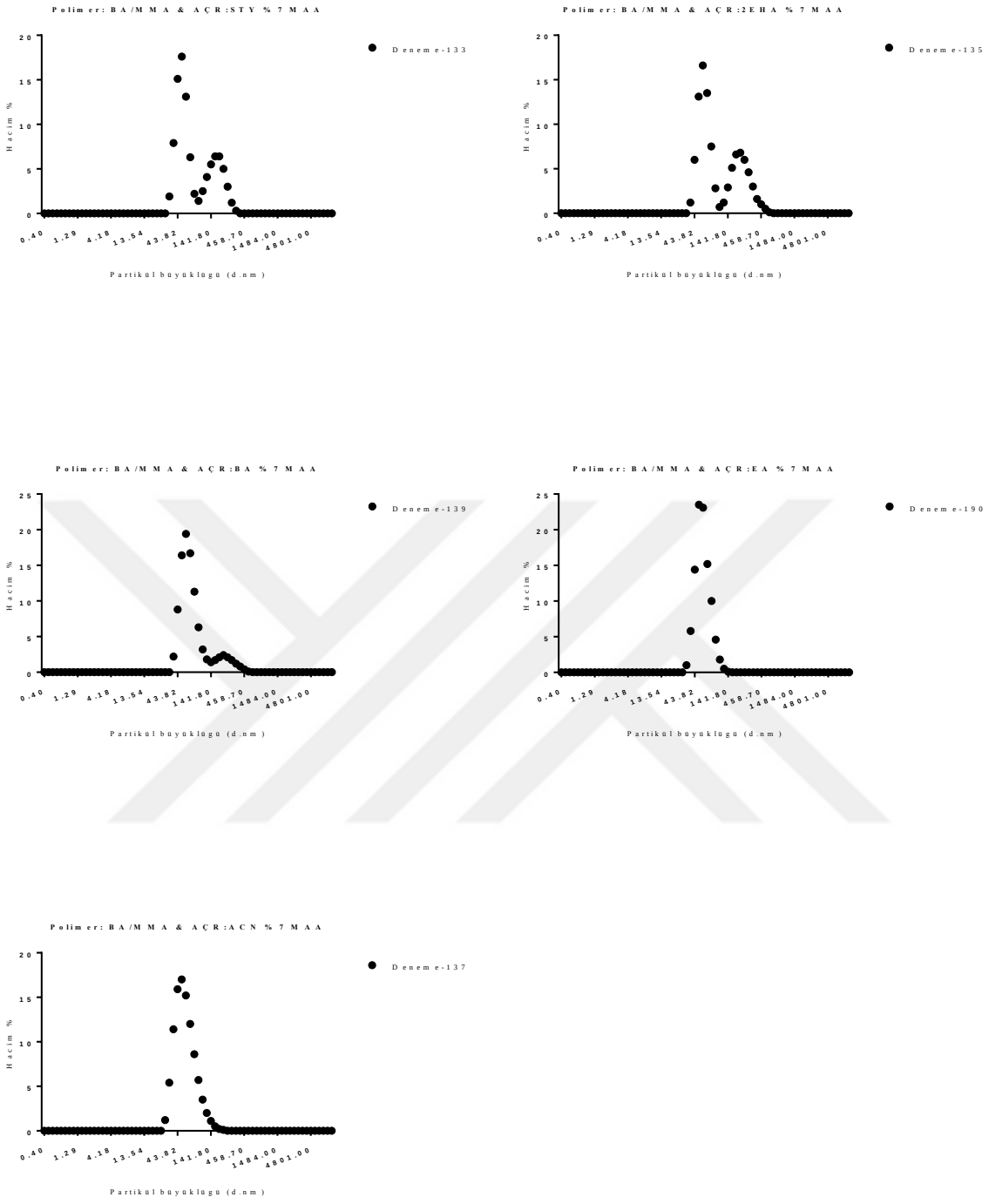
Yukarıdaki grafiklerden görüldüğü üzere, partikül boyutu belirli bir MAA oranına kadar hızla değişerek sonrasında yaklaşık olarak sabit kaldı. Ortalama partikül boyutunda görülen değişim hızındaki bu ani yavaşlama %6 MAA oranında başlamaktadır. MAA oranının bu etkisinin AÇR'nin sudaki çözünürlüğü ile doğrudan ilişkili olduğu değerlendirilmiştir. Zira daha önce Şekil 4.19'da verilen AÇR'lerin MAA oranına bağlı bulanıklık değerlerinin değişiminde aynı şekilde %6 MAA oranına kadar hızla düştüğü ve bu değerden sonra bulanıklık değerindeki değişimin yavaşladığı görülmüştür. AÇR'lerin çözünürlüğünün yanı sıra polimerizasyonda kullanılan monomerlerin çözünürlüklerinin de partikül boyutu dağılımında rol oynar.

Tablo 4.12: Sabit oranda MAA/MMA(7/80) ve %13 oranında farklı monomerler kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/MMA(60:40) olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar.

Deneme No	Monomer oranı (60/40)	AÇR Adı	Solid teorik	Solid (g/L)	pH	Vis. (cps)	Partikül boyut dağ.(nm)	Tg (˚C)	Serbest mon. (ppm)
133	BA/ MMA	N(ST)	43,5	43,4	9,5	60	375(%35) /52(%65) *Ort: 165*	8,0-86,1	0,25MMA /0,7BA
135	BA / MMA	S(EHA)	43,8	43,8	9,5	40	268(%40) /62(%60) *Ort: 144*	7,9-67,9	0,2MMA /0,1BA
139	BA / MMA	U(BA)	43,7	43,7	9,6	40	245(%15) /66(%85) *Ort: 93*	8,4-73,9	1,8BA /1,6MMA
190	BA/ MMA	F(EA)	43,4	43,3	9,4	40	60	10,-73,5	0,1MMA /0BA
137	BA / MMA	T(ACN)	43,1	43,1	9,5	100	60	6,4-	1,8MMA

	93,9	/0,6BA

NOT: Bimodal ürünlerde ortalama partikül boyutları dağılım oranları(%) dikkate alınarak hesaplanmıştır.

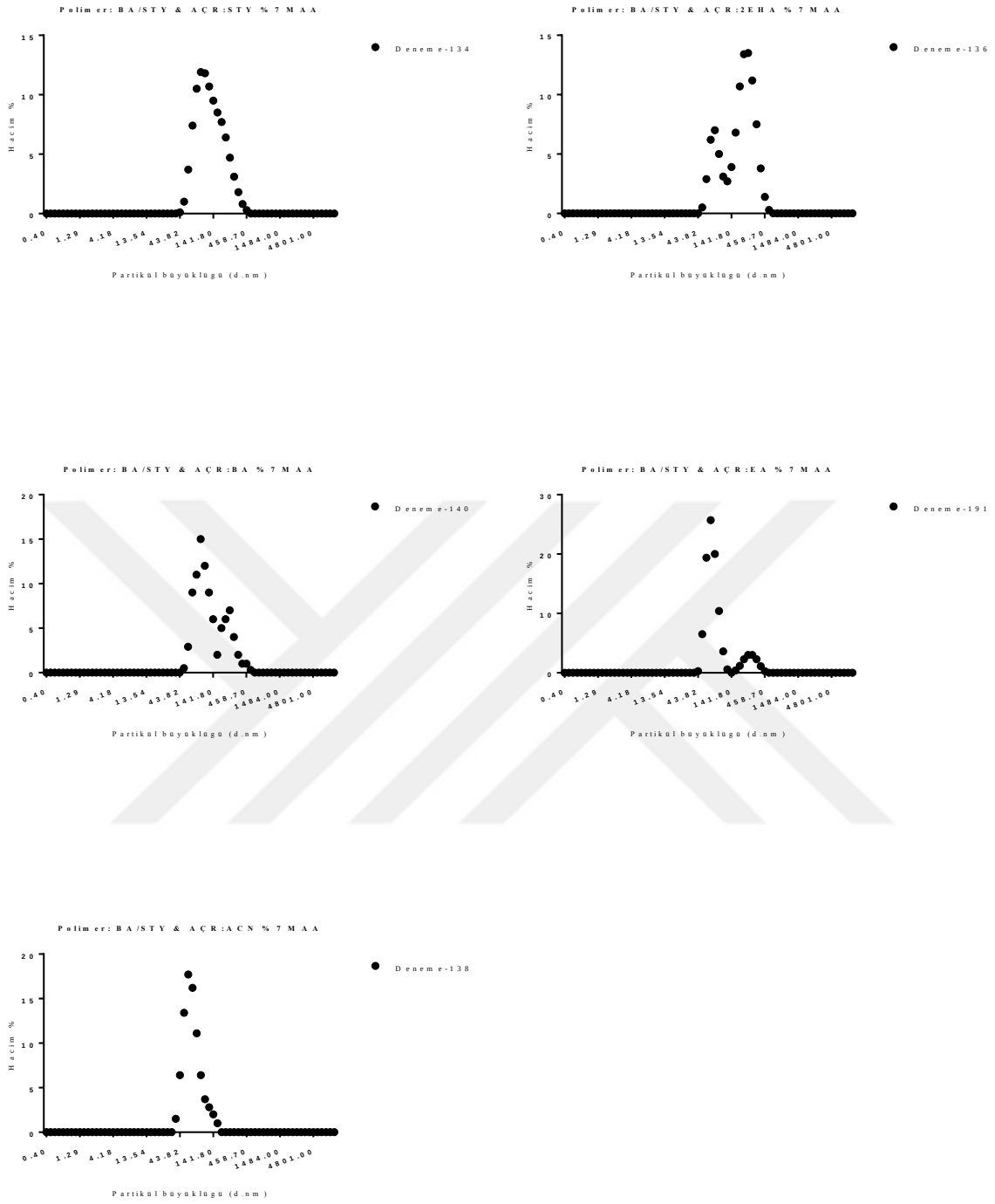


Şekil 4.20: %7 MAA içeren AÇR'ler ile hazırlanan BA/MMA(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin AÇR'de kullanılan fonksiyonel monomere (farklı hidrofilite) bağlı değişimi.

Tablo 4.13: Sabit oranda MAA/MMA(7/80) ve %13 oranında farklı monomerler kullanılan AÇR'ler kullanılarak hazırlanan ve BA/ST=60:40 olan polimerlerin bazı özellikleri ve bazı deneysel şartlar.

Deneme No	Monomer oranı (60/40)	AÇR Adı	Solid teorik	Solid (g/L)	pH	Vis. (cps)	Partikül boyut dağ.(nm)	Tg (˚C)	Serbest mon. (ppm)
134	BA / ST	N(ST)	43,5	43,6	9,4	60	141	12-85,1	0,4BA/ 1,3ST
136	BA / ST	S(EHA)	43,8	43,7	9,4	60	248(%25)/ 83(%75) *Ort: 124*	8,3-72,4	1BA/ 3,4ST
140	BA / ST	U(BA)	43,7	43,8	9,6	70	204(%25)/ 68(%75) *Ort: 102*	9,5-77,7	0,2BA/ 5ST
191	BA / ST	F(EA)	43,4	43,3	9,2	50	212(%26) /55(%74) *Ort: 96*	7,0-80,1	0,8BA/ 3,6ST
138	BA / ST	T(ACN)	43,1	42,9	9,6	75	67	8,4-97,7	1,2BA/ 25ST

NOT: Bimodal ürünlerde ortalama partikül boyutları dağılım oranları (%) dikkate alınarak hesaplanmıştır.



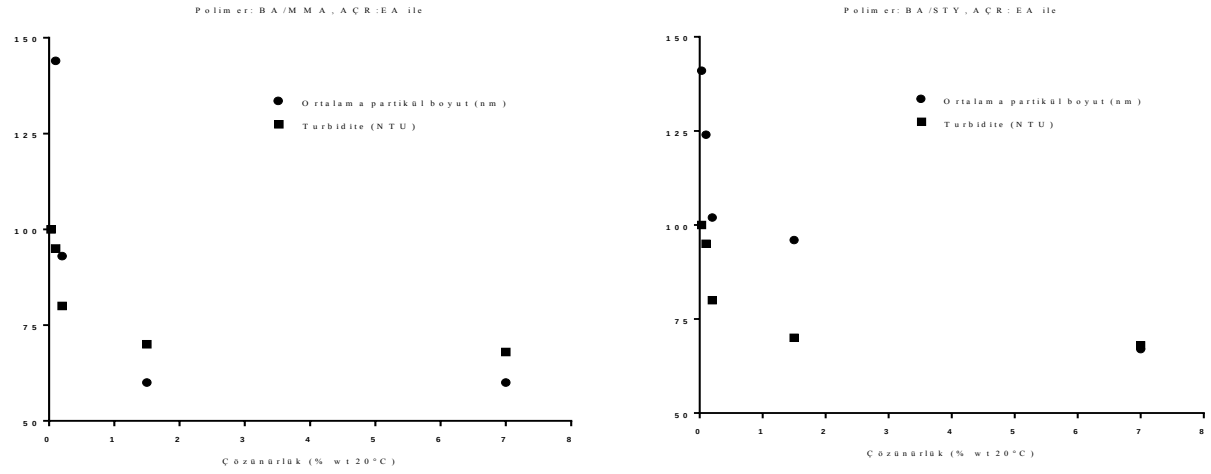
Şekil 4.21: %7 MAA içeren AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin AÇR'de kullanılan fonksiyonel monomere (farklı hidrofilite) bağlı değişimi

Tablo 4.14: AÇR'lerdeki monomer tipi (suda çözünürlük farklı) ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü değişimi. (Polimer: BA/MMA)

Deneme No	Polimer (60/40)	AÇR Adı	Monomer Çözünürlük (% wt 20°C)	Polimer Ortalama Partikül Boyutu(nm)	AÇR Turbidite (NTU)
133	BA/ MMA	N(ST)	0,03	165	100
135	BA / MMA	S(EHA)	0,1	144	95
139	BA / MMA	U(BA)	0,2	93	80
190	BA/ MMA	F(EA)	1,5	60	70
137	BA / MMA	T(ACN)	7	60	68

Tablo 4.15: AÇR'lerdeki monomer tipi (suda çözünürlük farklı) ile bu AÇR'ler kullanılarak hazırlanan polimerlerin ortalama partikül büyüklüğü (hacimsel) değişimi (Polimer: BA/ST).

Deneme No	Polimer (60/40)	AÇR Adı	Monomer Çözünürlük (% wt 20°C)	Polimer Ortalama Partikül Boyutu(nm)	AÇR Turbidite (NTU)
134	BA / ST	N(ST)	0,03	141	100
136	BA / ST	S(EHA)	0,1	124	95
140	BA / ST	U(BA)	0,2	102	80
191	BA / ST	F(EA)	1,5	96	70
138	BA / ST	T(ACN)	7	67	68



Şekil 4.22: AÇR'lerdeki monomer tipinin kullanıldığı polimerin ortalama partikül büyüklüğüne etkisi.

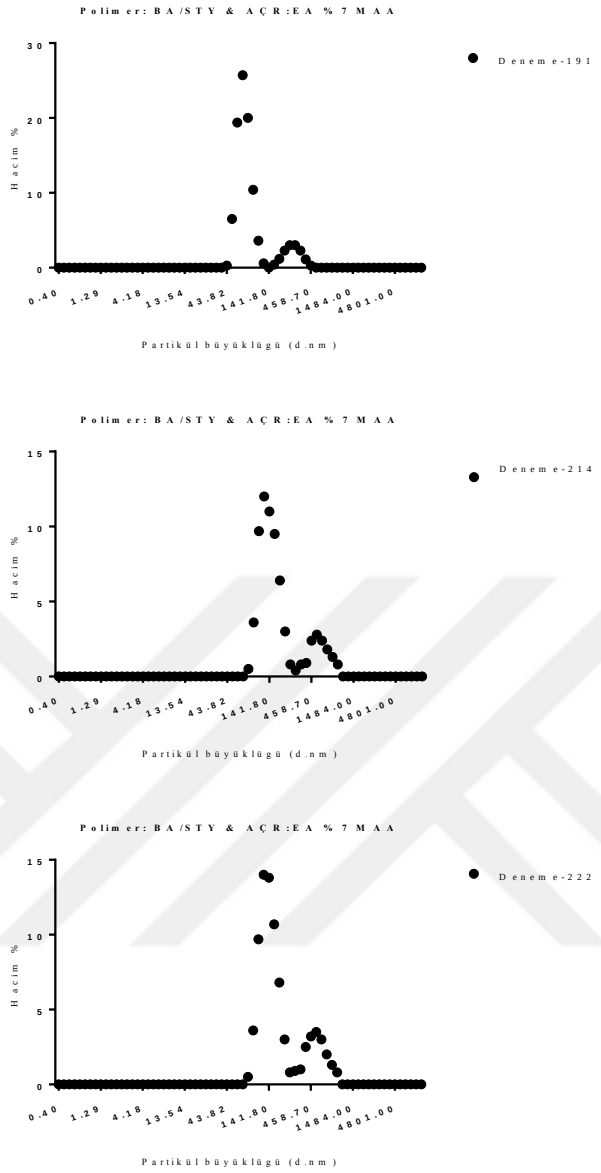
Yukarıda verilen tablo ve şekillerden de açıkça görüldüğü gibi, aynı MAA miktarlarına sahip AÇR kullanılarak oluşturulmuş, ancak yapısal olarak ko-monomerin farklılaştırılmasıyla sentezlenen polimerlerin partikül boyutu dağılımı, kullanılan monomerin suda çözünürlüğüne bağlı olarak değişti. AÇR'yi oluşturan monomerin sudaki çözünürlüğü ve bu AÇR'nin çözünmesi ile elde edilen çözeltinin bulanıklık değeri ile çizilen grafiklerler göstermiştir ki; kullanılan monomerin sudaki çözünürlüğündeki artışa paralel olarak bulanıklıktaki azalma (AÇR çözünürlüğündeki artış) ile oluşan polimerlerin ortalama partikül boyutu küçülmektedir.

BA/ST monomerleri ve AÇR-F kullanılarak oluşturulan bimodal partikül boyutu dağılımına sahip polimerler, bimodal partikül büyüklüğü dağılımı kullanılarak yüksek solid ve düşük viskozite olacak şekilde sentezlendi. Örnekler hazırlanırken sistemdeki su oranı azaltılmıştır.

Tablo 4.16: Polimer özellikleri (BA/ ST 60:40). (Yüksek solid)

Deneme No	Monomer oranı (60/40)	AÇR Adı	Solid teorik	Solid (g/L)	pH	Vis. (cps)	Partikül boyut dağ.(nm)	Tg (˚C)	Serbest mon. (ppm)
191	BA / ST	F	43,4	43,3	9,2	50	55(%74)/ 212(%26) *Ort: 96*	7,0-80,1	0,8BA/ 3,6ST
214	BA / ST	F	53,2	53,1	9,3	100	132(%70)/ 518(%30) *Ort: 248*	9,2-79,8	2,8BA/8, 6ST
222	BA / ST	F	60,2	60,0	9,3	120	143(%60) /730(%40) *Ort: 378*	9,0-77,4	8BA/ 16ST

NOT: Bimodal ürünlerde ortalama partikül boyutları dağılım oranları(%) dikkate alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23: EA bazlı ve %7 MAA içeren AÇR'ler ile hazırlanan BA/ST(60:40) polimerlerinin partikül büyüklüğü dağılımlarının hacimsel değerlerinin katı madde miktarına bağlı değişimi

BA/MMA monomerleri ve AÇR-F kullanılarak oluşturulan monomodal partikül boyutu dağılımına sahip polimerler, yüksek solid & düşük viskozite olacak şekilde sentezlendi. Örnekler hazırlanırken sistemdeki su oranı azaltılmıştır.

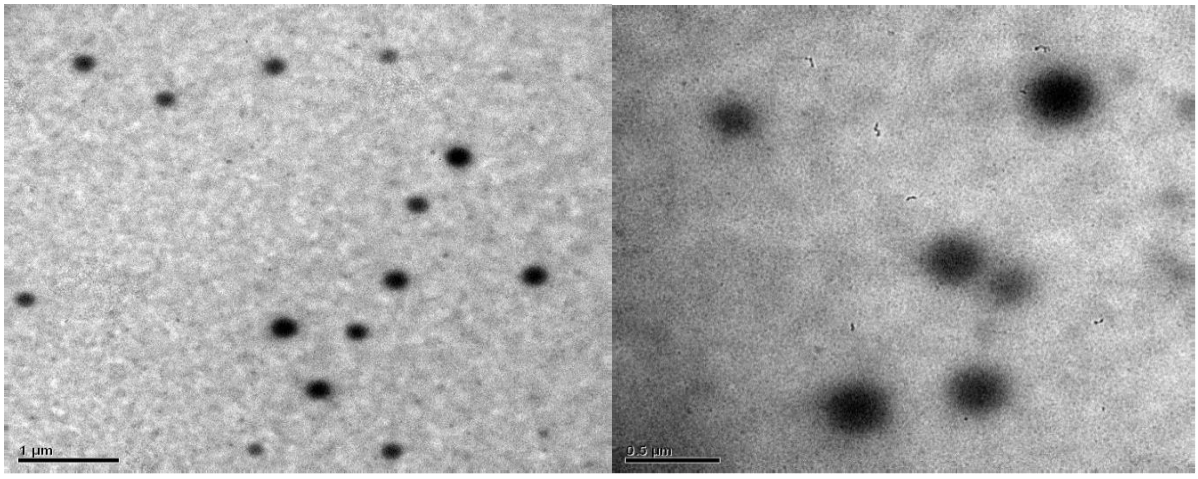
Tablo 4.17: Polimer özellikleri (BA/ MMA 60:40), (Yüksek solid).

Deneme	Monomer oranı	AÇR	Solid	Solid	pH	Vis.	Partikül boyut	Tg	Serbest mon.

No	(60/40)	Adı	teorik	(g/L)		(cps)	dağ.(nm)	(˚C)	(ppm)
190	BA/ MMA	F(%7)	43,4	43,3	9,4	40	60	10,5-73,5	0,1MMA/ 0BA
225	BA / MMA	F(%7)	52,7	52,5	9,3	20000	65	9,2-79,8	8 MMA/ 12BA

AÇR/polimer oranı sabit tutularak, hacimsel fraksiyon arttırıldı. Bu durum AÇR nin çözünürlüğünde bir azalmaya sebep olduğu gibi, aynı zamanda sistemdeki partiküllerin çarpışma ihtimalini arttırarak partiküllerin bir miktar büyümesine katkı sağladı. Monomodal yapıda; sistemin hacim fraksiyonunun artması partikül-su ara yüzeyini ve partikül/partikül etkileşimlerini arttırdı, bunun sonucu olarak da viskozite dramatik bir şekilde yükseldi. Bimodal yapıda; partiküllerin boyutlarının oranı, partikül-su ara yüzeyini partikül-partikül etkileşimlerini etkileyerek azalmasını sağlar. Monomodal olanlara oranla temas noktaları sayısı azaldığından viskozite az miktarda yükselmiştir.

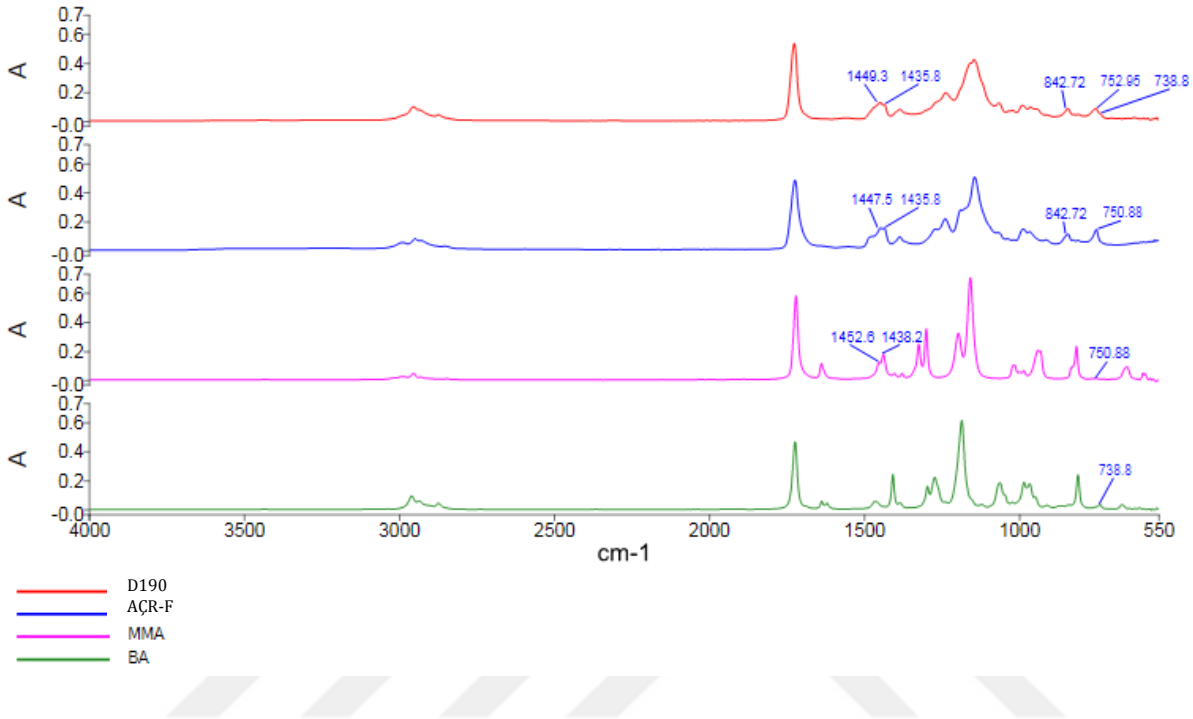
TEM görüntüleri ile lateksler için partikül boyutunun istatistiksel bir analizi elde edilebilir. [64] Stabil latekslerin morfolojisi TEM analizi ile gözlendi. Şekil 4.24'de gösterilen TEM görüntüleri ve gösterilmeyen çok sayıda başka görüntüden çıkan sonuçlara göre; ortalama partikül boyutu, Malvern Zetasizer ölçümünden elde edilen partikül boyutu ile tutarlıdır**.**



Şekil 4.24: Deneme 191, 1 µm ve 0,5 µm TEM görüntüleri.

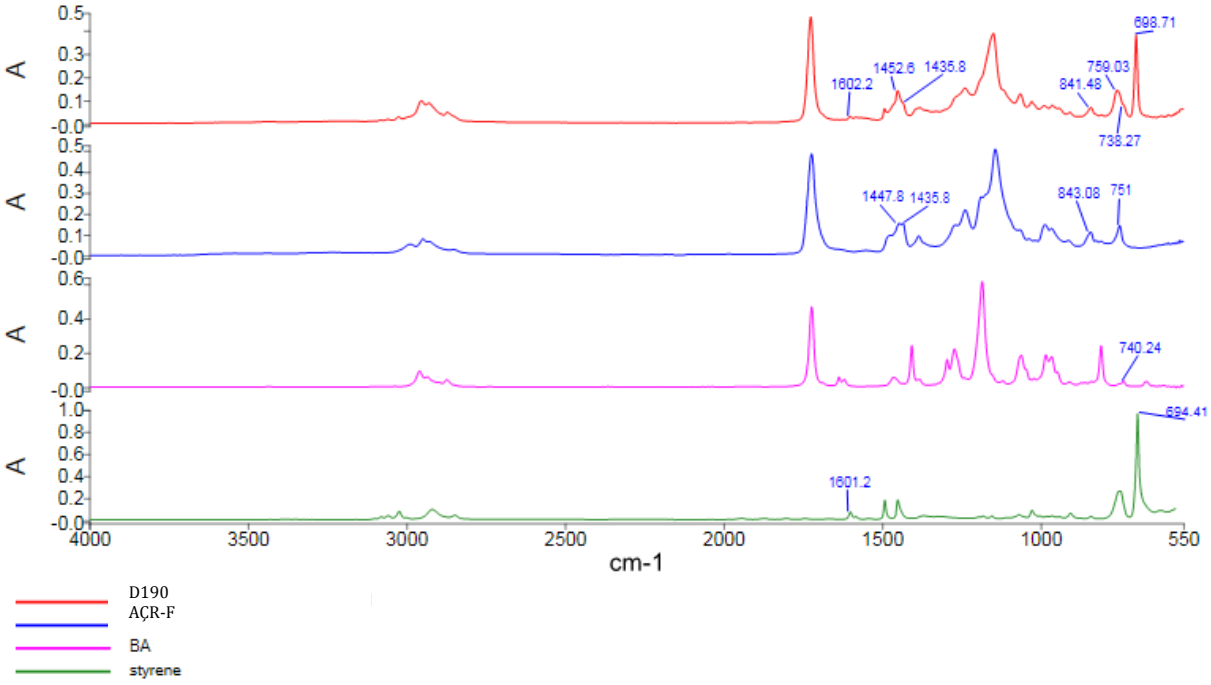
Deneme 191'e ait görüntülerde bimodal yapı ve Malvern Zetasizer ölçümüne (55 nm (%74) / 212 nm (%26)) benzer dağılım görülmektedir.

Çalışmada sentezlenen BA/MMA ve BA/ST polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.25-Şekil 4.26'da verilmiştir. Bu spektrumlar diğer denemelerde elde edilen ve benzer bileşimlere sahip polimerlerin FTIR spektrumları ile büyük benzerlik göstermeleri nedeni ile polimer yapılarını temsilen verilmiştir.



Şekil 4.25: BA/MMA bileşiminde hazırlanmış polimer ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.

Şekil 4.25'da, BA/MMA bileşiminde hazırlanmış polimer ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları incelendi. MMA spektrumunda, karakteristik absorpsiyon tepeleri görüldü. 1453 cm^{-1} ve 1438 cm^{-1}'de, $-CH_3$ grubunun C-H bağlarının eğilme titreşimine ait absorpsiyon tepeleri, 751 cm^{-1}'de, α-metil grubu titreşimlerine ait absorpsiyon tepesi görüldü.[55] BA spektrumundaki 738 cm^{-1}'deki tepe n-bütil gruplarının metilen salınım bandına karşılık gelir.[57] Spektrumda gerek MMA ve BAA, gerekse daha önce incelenen AÇR-F'ye ait tepelerin bir arada bulunması, BA/MMA bazlı yapının kullanılan AÇR varlığında oluştuğunu gösterdi.

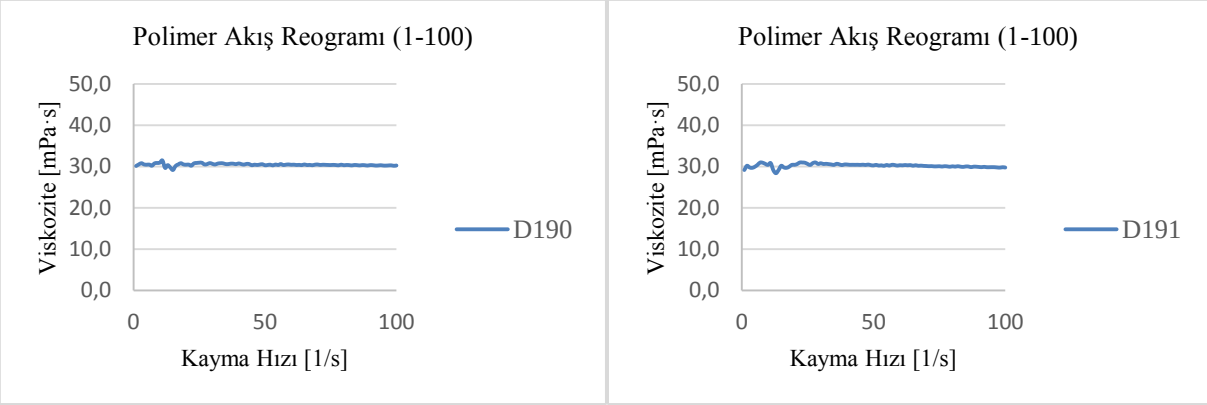


Şekil 4.26: BA/ST bileşiminde hazırlanmış polimer ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları.

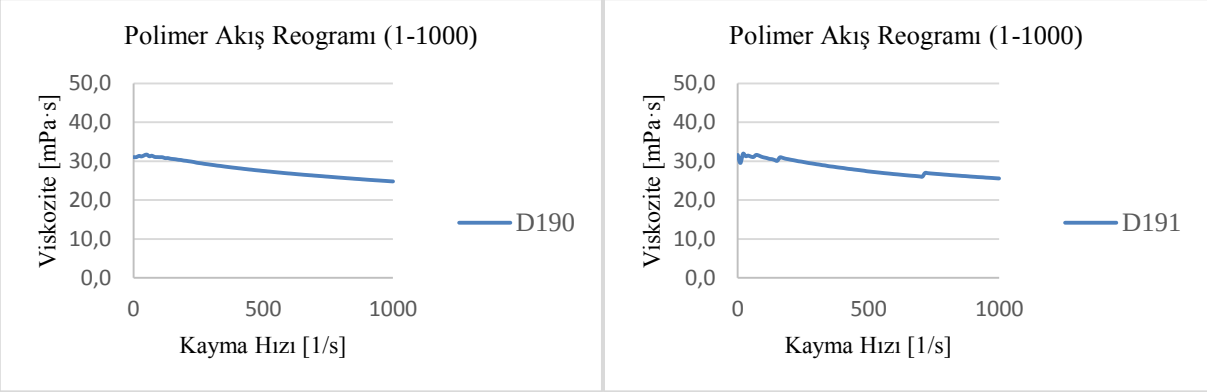
Şekil 4.26'da, BA/ST bileşiminde hazırlanmış polimer ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumları incelendi. ST spektrumundaki 1600 cm^{-1}'deki tepe aromatik grubun halka gerilmesine karşılık gelir. 695 cm^{-1} düzlem halka eğilme modundan kaynaklanan absorpsiyon tepesi görüldü. BA spektrumundaki 740 cm^{-1}'deki tepe n-bütil gruplarının metilen salınım bandına karşılık gelir. [57] Spektrumda gerek ST ve BA, gerekse daha önce incelenen AÇR-F'ye ait tepelerin bir arada bulunması, BA/ST bazlı yapının kullanılan AÇR varlığında oluştuğunu gösterdi.

Reolojik veriler, ürün kalitesinin değerlendirilmesinde, mühendislik hesaplamalarında ve proses tasarımında gereklidir. Akış karakterlerine göre akışkanlar 2 gruba ayrılırlar; Newtonsal (Newtonian) akışkanlar, Newtonsal olmayan (Non-Newtonian) akışkanlar. Newtonsal akışkanlar, Newton'un viskozite kanuna uyan akışkanlardır, kayma gerilimi ve kayma oranı grafiğinde eğrinin eğimi, yani viskozite, sabittir ve kayma oranından bağımsızdır. AÇR içeren polimer formülasyonları, Newton benzeri reoloji göstererek; düşük enerjili yüzeylerde ve yüksek hızlı ekipmanlarda mükemmel akış sağlayarak, bunun yanı sıra ıslanmanın artmasına yardımcı olur. [65-67]

Benzer AÇR yapısı kullanılarak sentezlenen 2 farklı polimer için (BA/MMA ve BA/ST) farklı kayma hızlarına göre viskozite değişimleri ölçüldüğünde viskozitenin sabit kaldığı gözlendi. Sentezlenen polimer formülasyonlarının Newton benzeri reolojik profil gösterdiği görüldü.



Şekil 4.27: BA/ST ve BA/MMA bileşiminde hazırlanan polimerlerin akış reogramı-100 [1/s].



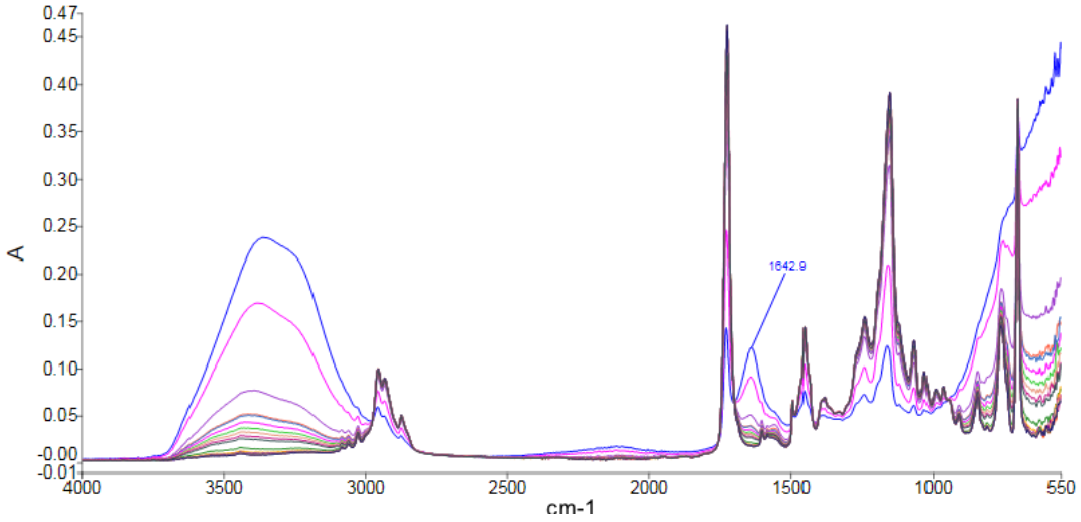
Şekil 4.28: BA/ST ve BA/MMA bileşiminde hazırlanan polimerlerin akış reogramı-1000 [1/s].

Yapılan çalışmada polimerlerin kuruma davranışları, FTIR spektroskopik analiz ve kuruma zamanı kayıt cihazı kullanılarak iki farklı şekilde incelendi. Bu çalışmalarda, camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve monomer hidrofobitesinin kuruma üzerine etkileri araştırıldı.

Öncelikle IR analizinde su absorpsiyon tepe şiddetindeki değişiklik izlendi. (1645 cm^{-1} de -OH deformasyon bandı gibi), bu tepenin şiddeti su içeriğinin kantitatif bir ölçüsüdür. [68,69] Tepelerin alanı belirli spektral bantların sayısal integrasyonu ile karşılaştırıldı.1692 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} arasındaki bükme modu suyun görüntülenmesi için kullanıldı.

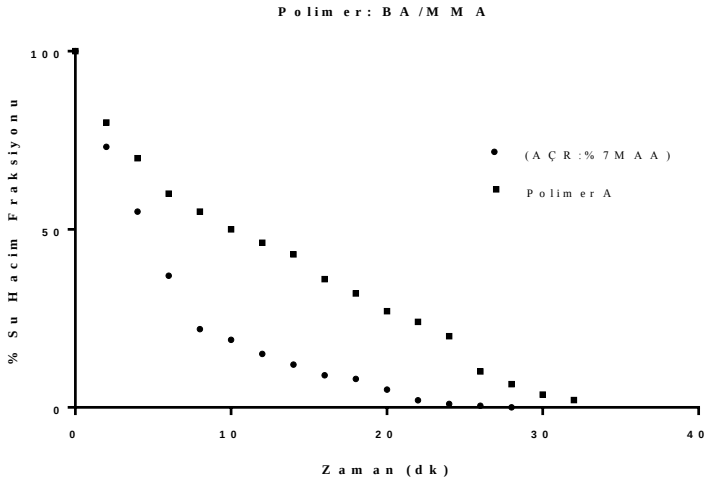
Bu bandın uyum limitleri, bitişik bantların etkisini en aza indirecek şekilde seçildi. Şekil 4.29, polimer filmi kururken su tepesinin zamana bağlı şiddetinin düşüşünü gösterir. Bu spektruma göre su bandının bütünleşik absorbans değeri zamana bağlı olarak çizildi ve böylece kuruma profilleri elde edildi.

Lateks dispersiyonlarının kuruması için, hızlı kuruma bölgesi, bir plato ve sonunda da yavaş kurutma bölgesi olmak üzere iki aşamada görülür. [34,70,71] Her görüntüdeki su içeriğinin analizinden oluşan kuruma profilleri, hızlı ve yavaş olmak üzere iki aşamalı kuruma bölgesi gösterdi.



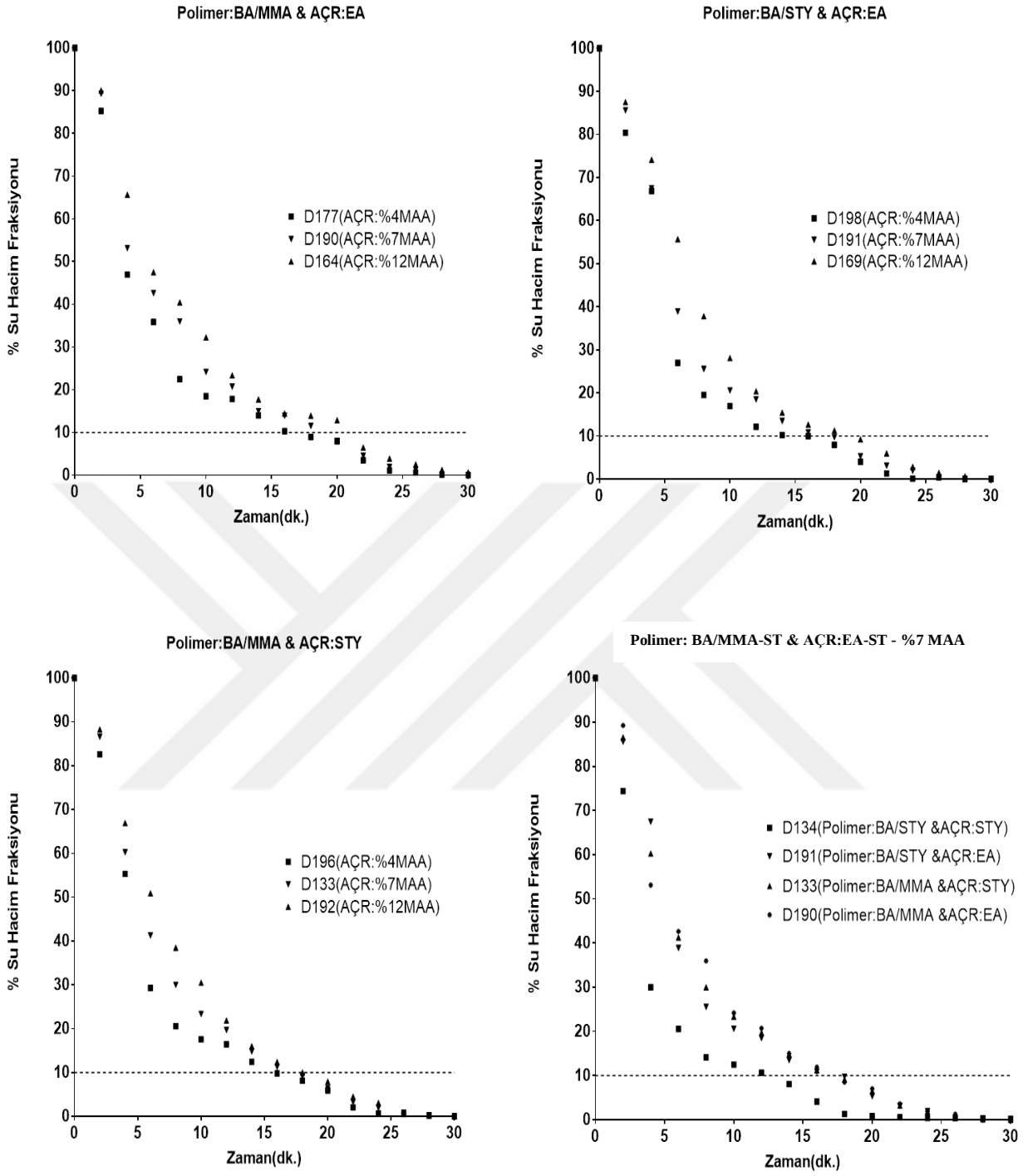
Şekil 4.29: Zamana bağlı su absorban değerinin azalması.

Film kazıma yöntemi ile hareketli bir iğne ile yüzeyde bırakılan izler, sertlik, sürtünme ve kopma direncinin karmaşık bir fonksiyonudur. [72] Uygulama yöntemi olarak, öncelikle 100 mikronluk polimer filmi oluşturmak için uygun aplikatör kullanıldı. Ardından zaman kaybetmeden cihaza bir iğne probu takıldı. Takılan iğne probu, filmin sertleşmesine bağlı olarak filmi çizdi ve oluşan görüntüden filmin çizilmediği an tespit edilerek, kuruma zamanı okundu. Her numune için 2 kez ölçüm yapıldı. Öncelikli olarak geleneksel sürfaktanlı sistemler ile üretilen polimerlerin su tutucu özellikleri nedeniyle kuruma zamanını negatif olarak etkilemesi nedeniyle, AÇR ile sentezlenen (D190) ve geleneksel anyonik sürfaktan kullanılarak sentezlenen (Polimer A) iki polimerin, benzer solid, Tg, pH ve partikül büyüklüğü dağılımında kuruma davranışları FT-IR yöntemi ile Şekil 4.30'da incelendi. AÇR kullanılarak sentezlenen polimerin, geleneksel polimere göre çok daha hızlı kuruduğu görüldü.

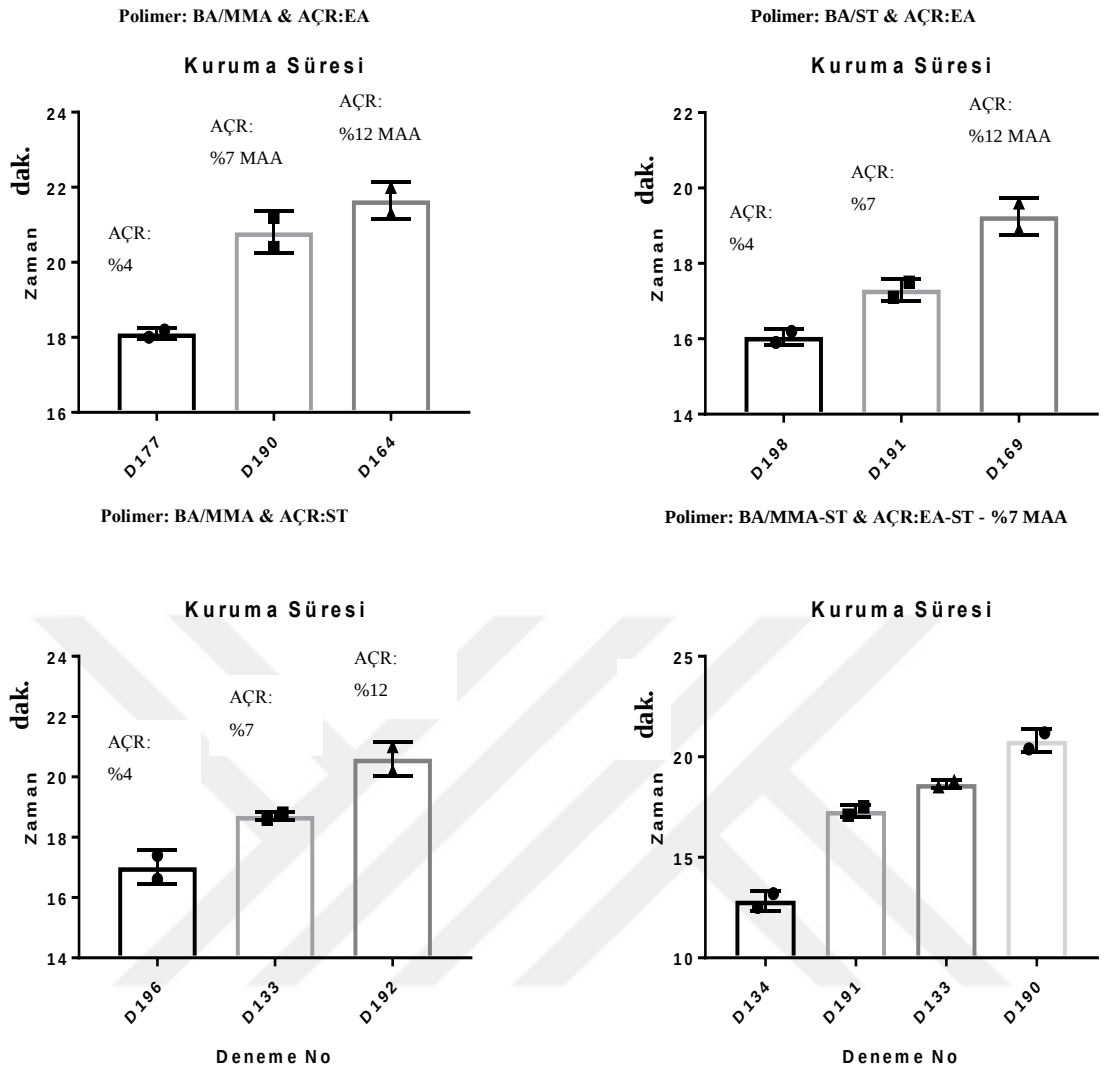


Şekil 4.30: Farklı sürfaktanlar (AÇR – Anyonik) kullanılarak sentezlenen polimerlerde suyun zamana bağlı hacim fraksiyonu azalması.

Polimer sentezinde kullanılan MMA miktarı arattıkça, Artan Tg ile birlikte, polimer filmleri daha hızlı kurur. Hidrofilik monomer kullanımı, formülasyonlarda hidrofobikliği düşürür ancak Tg ve kolloidal kararlılığı artırarak daha yavaş kaynaşmaya neden olur ve daha hızlı su buharlaştırmasına izin verir. Kurumada Tg değerinin önemli bir etkisi olmakla birlikte benzer Tg değerine sahip numunelerde hidrofobite arttıkça, yüzey gerilimi düşer, ıslanma özelliği düşer, yüzeyde tutunan (adsorplanan) ve/veya absorplanan su miktarı azalır, bu da hızlı kurumaya sebep olur.[69]



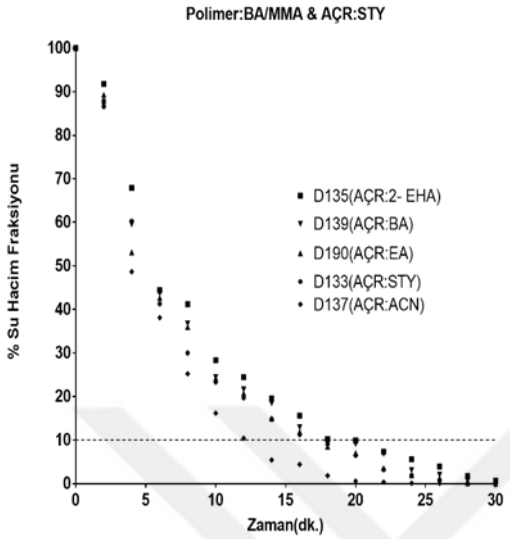
Şekil 4.31: Farklı hidrofilitedeki polimerlerde suyun zamana bağlı hacim fraksiyonu azalması



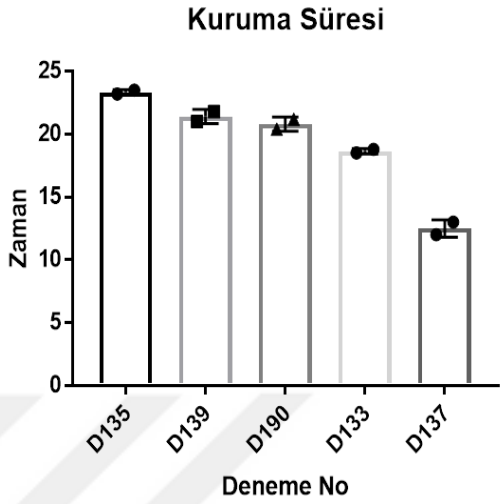
Şekil 4.32: Farklı hidrofilitedeki polimerlerde film kazıma yöntemi ile kuruma zamanı kayıt cihazı değerleri

Yukarıdaki grafiklerde görüldüğü üzere, BA/MMA ve BA/ST monomer kompozisyonuna sahip benzer Tg değerindeki polimerlerin sentezinde kullanılan EA ve ST bazlı AÇR'lerde farklı miktarlarda MAA kullanıldı. Kullanılan EA ve ST bazlı AÇR'ler için; MAA miktarı arttıkça kurumanın yavaşladığı görüldü. MAA, hidrofobikliği düşürerek kalan su fraksiyonunu arttırarak formülasyonlarda kurutma süresini yavaşlattı. Bununla birlikte aynı MAA oranına sahip EA ve ST bazlı AÇR'ler kullanılarak sentezlenen BA/MMA ve BA/ST monomer kompozisyonuna sahip benzer Tg değerindeki polimerlerin kuruma davranışı incelendiğinde; hem polimer hem de AÇR'lerde kullanılan fonksiyonel monomerin hidrofobikliğine bağlı olarak kuruma zamanı farklandırılmıştır.

En hızlı kuruma, hem AÇR hem de polimerde, MMA ve EA ya göre daha hidrofobik olan ST monomerinin kullanıldığı formülasyon olmuştur. Yapılan çalışmaların sonuçları yukarıda belirtilen literatür çalışmalarına benzer doğrultudadır.



Şekil 4.33: Farklı Tg değerlerine sahip polimerlerdeki suyun zamana bağlı hacim fraksiyonu



Şekil 4.34: Farklı Tg değerlerine sahip polimerlerdeki film kazıma yöntemi ile kuruma zamanları

Tablo 4.18: Farklı Tg değerlerine sahip polimerlerdeki kuruma zamanları.

Deneme No	FT-IR (dak.)	Film kazıma (dak.)	Tg (˚C)
135	23,5	23	7,9-67,9
139	21,5	21	8,4-73,9
190	20	20	10,5-73,5
133	17	17	8,0-86,1
137	12,5	13	6,4-93,9

BA/MMA monomer kompozisyonuna sahip farklı fonksiyonel monomerler ile sentezlenen farklı Tg değerindeki AÇR'ler kullanılarak hazırlanmış polimerlerin kuruma süreleri incelendiğinde; Tg değerinin artışıyla birlikte kuruma süresinde düşüş gözlendi. Yüksek Tg yavaş kaynaşmaya neden olur ve daha hızlı su buharlaştırmasına izin verir.

Böylece polimer filmleri daha hızlı kurur. En hızlı kuruma, en yüksek Tg değerine sahip ACN monomeri kullanılarak sentezlenmiş AÇR kullanılan polimerde görülmüştür. Yapılan çalışmaların sonuçları literatür çalışmalarına benzer doğrultudadır. Kuruma zamanı kayıt cihazında yapılan çalışmalar ve IR metodu ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen değerlerin paralel olduğu bulundu.

Partikül büyüklüğü dağılımının ve özellikle bimodal partikül boyutu dağılımının film oluşumu üzerindeki etkisi literatürde ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Eckersley ve Rudin [73], partikül büyüklüğünün MFT üzerindeki etkisini araştırmıştır, fakat kullandıkları polimerler çok geniş dağılımlara sahiptir ve bimodalitenin etkisi çalışmada gösterilmemiştir. Çok kapsamlı olmasada, Jensen ve Morgan [74] tarafından yapılan çalışmada bimodal eldesi için harmanama yöntemleri kullanılmış, kullanılan küçük ve büyük partiküllerin ortalaması, kontrol grubu olarak monomodal yapıdaki polimer ile benzer tutulmuştur. Yaptıkları çalışmalarda monomodal ve bimodal lateksler arasında MFT'de ve film oluşumunda hiçbir fark bulamamışlardır. Daha sonralarda Peters ve arkadaşları [22] büyük ve küçük partiküllü monomodal ve aynı hacim fraksiyonuna sahip latekslerin, aynı kompozisyona sahip fakat farklı bimodal PBD'ye sahip latekslerden daha hızlı kuruma sürelerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu doğrultuda AÇR kullanılarak sentezlenen ve farklı partikül boyutu dağılımına sahip monomodal ve bimodal polimerlerin kuruma davranışları incelendi, belirgin bir fark gözlenmedi.

Su bazlı kaplamalar, su, polimer ve pigment partiküllerinden oluşan kompleks sistemler olmakla birlikte, dispersanlar, reoloji değiştiriciler, sürfaktanlar (örneğin emülsiyon yapıcılar, ıslatma maddeleri) vs. gibi çeşitli katkı maddeleri de içerir.

Yapılan çalışmada, benzer monomer kompozisyonuna ve buna bağlı aynı Tg değerine sahip geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer ve yeni geliştirilen AÇR bazlı polimerlerin boya formülleri hazırlanmış ve karşılaştırmalı olarak testlere tabi tutulmuştur. Ticari olarak kullanılan Orgal P 838 W, çeşitli dış ve iç mekan uygulamaları, ahşap kaplamaları, ahşap lekeleri ve diğer çeşitli uygulamalarda yüksek performanslı kaplamalar için tasarlanmış bir APEO ve formaldehit içermeyen, akrilik emülsiyon polimeridir.

Tablo 4.19: Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer (Orgal P 838 W) ve AÇR bazlı polimerin standartları.

Tipik Özellikler	Orgal P 838 W	AÇR bazlı polimer (D190)
Görünüm	Opal Beyaz Emülsiyon	Opal Beyaz Emülsiyon
Katı Madde% ± 1	46	45
Viskozite (Brookfield Lvt 2/60)	Maks. 500 Cps	Maks. 500 Cps
pH	8,0-10,0	8,0-10,0
Yoğunluk (25 ° C, g / cm^3)	1,061	1,074
Tg (° C)	14	12
Film Özellikleri	Şeffaf, Sert, Parlak	Şeffaf, Sert, Parlak

Kaplama bileşenleri arasındaki etkileşimler, viskozite, depolama ve donma & çözülme kararlılığı gibi özellikleri etkiler. Katkı maddelerinin dağılımı, parlaklık, renk kabulü, renk tonu gücü ve dayanıklılık gibi özellikleri etkiler. Yapılan çalışmalarda hem geleneksel hem de AÇR ile hazırlanan polimerlerin opasite, parlaklık ve renk değerleri benzer bulunmuştur. Bunun yanı sıra, hem su hem de faklı konsantrasyonlara sahip NaOH çözeltilerine dayanıklı olmadıları görülmüştür.

Sürtünmeye direnç film bütünlüğünü ve kohezyon mukavemetini ölçmek için bir aşınma direnci testidir. Lateks ve pigment arası yapışmanın veya lateks bağlayıcının pigment bağlama gücünün iyi fırçalama direnci için gerekli olduğu gösterilmiştir. [75-77] Yapılan çalışmada geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış polimer ve yeni geliştirilen AÇR bazlı polimerlerin boyaları yan yana karşılaştırılmış ve AÇR kullanılan polimerin ovma direnci daha yüksek bulunmuştur. Aynı zamanda hem kuru hem de ıslak yapışma değerleri, geleneksel sürfaktan sistemi ile hazırlanan polimere göre daha yüksektir. Kuruma değerleri daha önceki polimer film çalışmalarına benzer şekilde gerçekleşmiştir.

Tablo 4.20: Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer (Orgal P 838 W) ve AÇR bazlı polimerlerin aynı boya formulasyonunda karşılaştırması.

Polimer	Orgal P 838 W	D.133	D.190	D.191
Opasite (23°C kürlenmiş)	95,76 %	95,45 %	95,52 %	95,17 %
Kabarcıklanma	Yok	Yok	Yok	Yok
Su-Alkali direnci (0,5M NaOH/ 2M NaOH / DI Su)	5 / 5 / 5	5 / 5 / 5	5 / 5 / 5	5 / 5 / 5
Parlaklık (20 / 60 / 85°) 3. gün	4,6/11/23,2	4,6/9,4/23,6	4,6/10/ 21	4,8/13,6/23,6
Ovma Direnci ISO g/m^2	6,86	7,15	7,41	7,23
Lifli çimento levha üzerine Yapışma (kuru) 1./7. gün	1 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0
Lifli çimento levha üzerine Yapışma (yaş) 1./7. gün	3 / 2	1/ 0	0 / 0	1/ 0
L-a-b (Mor pigment)	51,60/+18,23 /- 34,93	49,55/+18,14 /-35,55	49,85/+18,75 /- 35,71	50,31/+ 17,90 /- 34,82
Kuruma zamanı (dak.)	26	18	19	15

Çevre şartları ve iklime olan dayanım polimerler için önemli bir özelliktir. Bu doğrultuda geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış polimer ve yeni geliştirilen AÇR bazlı polimerlerin donma testi - 20°C' de 5 tekrar olarak yapıldı. Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış polimer ilk seferde koagüle oldu, yeni geliştirilen AÇR bazlı polimer ile hazırlanan boyada ise 5 tekrar sonrası fiziksel görünüm ve viskozitede değişiklik olmadı.

Tablo 4.21: Geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer (Orgal P 838 W) ve AÇR bazlı polimerlerin aynı boya formulasyonu donma sonrası stabilite değerleri.

	İlk hali (visk. ,cps)	-20°C, 1.tekrar (visk.,cps)	-20°C, 2.tekrar (visk.,cps)	-20°C, 3.tekrar (visk.,cps)	-20°C, 4.tekrar (visk.,cps)	-20°C, 5.tekrar (visk.,cps)
Orgal P 838 W	120	pat oldu	-	-	-	-
Deneme 190	60	65	67	70	70	75
Deneme 191	50	52	55	55	60	70

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma ile sunulan doktora tezinde, farklı monomer bileşimlerinde ve farklı MAA miktarlarına sahip alkali çözünür reçineler sentezlenmiş, ardından karakterize edilerek, kullanılan monomer hidrofilitesinin ve asit miktarının ürün özellikleri üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Ayrıca, sentezlenen AÇR'ler kullanılarak farklı monomer bileşimlerinde polimerler sentezlenmiştir. Yapılan çalışma ile monomer hidrofilitesi ve kullanılan asit gruplu monomer oranına bağlı olarak polimerlerin hacimsel partikül büyüklüğü dağılımları manipüle edilmiş ve bimodal polimerler sentezlenerek ürün özellikleri üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra, AÇR stabilize polimerler ve geleneksel surfaktanlar ile hazırlanmış bazı eşdeğer ürünler ve bunlardan hazırlanmış boya formülasyon ürünleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

GPC analizleri sonucunda, sentezlenen AÇR'lerin molekül ağırlıklarının 10.000-20.000 dalton arasında olduğu belirlenmiştir. Benzer deney şartlarında (sıcaklık, karıştırma hızı, vb.) ve benzer kimyasal miktarlarında (başlatıcı miktarı, zincir transfer ajanı miktarı) sentezlenen alkali çözünür reçineler karşılaştırıldığında molekül ağırlığının benzer olması sebebiyle, küçük farklılıkların değerlendirmelerde etki etmeyeceği kabul edilmiştir.

Gerek AÇR ler, gerekse bu AÇR'ler kullanılarak elde edilen polimerlerin hesaplanan teorik Tg (Fox denklemi) değeri ile, ölçülen değerler arasında maksimum farkın % 3 oluşu, monomerlerin reçeteye öngörülen oranda ilave edildiğini ve tamamen polimerleştiğini gösterdi. Ürünlerde gerçekleştirilen Gaz Kromatografisi (GC) analizleri, polimerizasyonun % 100'e yakın oranda dönüşüm ile gerçekleştiğini ve tüm denemelerde reaksiyona girmeyen toplam monomer içeriğinin 100 ppm'in altında olduğunu göstererek, hesaplanan ve deneysel olarak bulunan Tg değerlerinin uyumunu desteklemektedir.

MAA/MMA/ST ve MAA/MMA/EA bileşiminde hazırlanmış AÇR'lerin FTIR spektrumlarında gerek MAA, gerekse MMA/ST ve MMA/EA monomerinden kaynaklanan absorpsiyon tepelerine rastlanmış ve yapıya her üç monomerin de katıldığı teyit edilmiştir. Bu durum, MMA-MAA-EA&ST monomer kompozisyonuna sahip AÇR'lere ait NMR spektrumları ile de ayrıca desteklenmiştir.

Aynı zamanda, BA/MMA bileşiminde hazırlanmış polimer ve yapıyı oluşturan monomerlerin FTIR spektrumlarında, gerek MMA ve BA, gerekse daha önce incelenen AÇR-F'ye ait tepelerin bir arada bulunması, BA/MMA bazlı yapının kullanılan AÇR varlığında oluştuğunu göstermiştir. BA/ST bazlı polimerler için de benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

Aynı miktar NH_3 kullanılarak, tamamen nötralize edilen AÇR'lerin MAA içeriğinin, çözünürlük özelliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve böylece kullanılan monomerlerin hidrofilitesinin AÇR'nin hidrofilitesini doğrudan etkilediği belirlenmiştir. AÇR'lerin turbidite değerleri ve görünüşleri bu durumu desteklemektedir. Ayrıca ilgili tablolardan çizilmiş olan grafiklerden de asit gruplu monomer (MAA) oranının, kullanılan 3. monomerin çözünürlüğüne oranla daha fazla etkin olduğu görülmüştür.

Partikül boyutu analiz çalışmalarında; AÇR çözünürlüklerinin hazırlanan polimerlerin hacimsel olarak belirlenen partikül boyutu dağılımında rol oynadığı görülmüştür. Benzer MAA miktarlarına sahip AÇR kullanılarak oluşturulmuş, ancak yapısal olarak ko-monomerin farklılaştırılmasıyla sentezlenen polimerlerin partikül boyutu dağılımı, kullanılan monomerin suda çözünürlüğüne bağlı olarak değişmiş ve bulanıklıktaki artma (çözünürlükteki azalma) ile, oluşan polimerlerin ortalama partikül boyutu arasında doğru orantılı bir şekilde artış olduğu belirlenmiştir. Temsilen verilen TEM görüntüleri ve gösterilmeyen çok sayıda başka görüntüden elde edilen sonuçlar ile ölçüm sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Asit miktarındaki azalma ile birlikte, AÇR tam olarak çözünmediğinden, ayrılmış/çözünmüş zincirlerin yanı sıra, AÇR zincirlerinin bir arada olduğu partiküller de mevcuttur. Çözünürlük azaldıkça bu partiküllerin boyutları da artar. Aynı zamanda, birim hacimde yüzey aktif madde görevi gören daha az sayıda ayrılmış AÇR zinciri mevcut olacağından, oluşan polimer zincirlerini stabilize etmek için, polimerizasyon boyunca genişleyerek büyük partikülleri oluştururlar. Ayrıca çözünürlükteki azalma ile moleküllerin hidrodinamik hacimlerinin küçülmüş olması birim ağılıktaki AÇR'nin kaplayacağı arayüzey miktarını da düşüreceği açıktır. AÇR'nin çözünürlüğü arttıkça; AÇR zincirlerinin bir arada olduğu çözünmemiş partiküllerin boyutları, tamamen çözünürlük sağlanana kadar küçülür. Aynı zamanda, birim hacim başına düşen daha fazla ayrılmış zincir, ve bu zincirlerin daha büyük hidrodinamik hacme sahip olmaları nedeni ile oluşan damlacıkları stabilize etmek için polimerizasyon süresince bir araya gelerek daha küçük partikülleri oluştururlar.

Yapılan çalışma ile, yüzey aktif olmayan sistemlerde, AÇR'nin çözünürlüğü ve bu doğrultuda oluşan partiküllerin boyut dağılımları manipüle edilerek, bimodal dağılımlar oluşturulmuş ve. Bu bimodal partikül büyüklüğü dağılımı neticesinde, yüksek solid ve düşük viskoziteye sahip polimerler sentezlenmiştir. AÇR ve geleneksel anyonik sürfaktan kullanılarak sentezlenen iki polimerin, benzer solid, Tg, pH ve partikül büyüklüğü dağılımında kuruma davranışları incelendiğinde, AÇR kullanılarak sentezlenen polimerin, geleneksel polimere göre çok daha hızlı kuruduğu görülmüştür. Bunun nedeninin , geleneksel sürfaktanlı sistemler ile üretilen polimerlerin yüzeylerinin yüksek hidrofilitesi nedeni ile su tutuculıklarının yüksek olması olduğu ve buna bağlı olarak kuruma zamanını negatif olarak etkiledikleri düşünülmektedir.

BA/MMA ve BA/ST monomer kompozisyonuna sahip benzer Tg değerindeki polimerlerin sentezinde kullanılan EA ve ST bazlı AÇR'ler için; MAA miktarı arttıkça kurumanın yavaşladığı görülmüştür. MAA, hidrofobikliği düşürerek ve buna bağlı olarak yüzeyde tutunarak kalan su fraksiyonunu arttırarak ürünlerin kurutma süresini yavaşlatmaktadır. Bununla birlikte aynı MAA oranına sahip EA ve ST bazlı AÇR'ler kullanılarak sentezlenen BA/MMA ve BA/ST monomer kompozisyonuna sahip benzer Tg değerindeki polimerlerin kuruma davranışı incelendiğinde; en hızlı kuruma, hem AÇR hem de polimerde, MMA ve EA ya göre daha hidrofobik olan ST monomerinin kullanıldığı formülasyon olmuştur. Hidrofobite arttıkça, yüzey gerilimi ve ıslanma özelliği düşerek, yüzeyde tutunan(adsorplanan) ve/veya absorplanan su miktarının azalması hızlı kurumaya sebep olmaktadır.[2] Kuruma zamanı kayıt cihazında yapılan çalışmalar ve IR metodu ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen değerlerin paralel olduğu bulunmuştur.

Yapılan çalışmada, benzer monomer kompozisyonuna ve buna bağlı aynı Tg değerine sahip geleneksel sürfaktanlar ile hazırlanmış ticari polimer ve yeni geliştirilen AÇR bazlı polimerler kullanılarak benzer formülasyonda boyalar hazırlanmış ve karşılaştırmalı olarak testlere tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmalarda hem geleneksel hem de AÇR ile hazırlanan polimerlerin opasite, parlaklık ve renk değerleri benzer bulunmuştur. Ancak AÇR kullanılarak hazırlanan polimer filmlarinin ovma direnci daha yüksek bulunmuştur. Aynı zamanda hem kuru hem de ıslak yapışma değerleri, geleneksel sürfaktan sistemi ile hazırlanan polimere göre daha yüksektir. AÇR kullanılarak elde edilen ürünlerde kuruma zamanının hızlanmasının yanı sıra mekanik dayanım da artmıştır.

Kısaca, sunulan bu çalışmada, farklı asit miktarları ve farklı hidrofiliteye sahip monomerler kullanılarak AÇR'ler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Ürünlerin özellikleri üzerinde gerek fonksiyonel monomerlerin hidrofilitesi gerekse MAA miktarının etkisi ortaya konmuştur. Ürünlerin surfaktan olarak kullanımı incelenmiş ve ürünlerin yapısal özellikleri ile hacimsel olarak partikül boyutu dağılımları ilişkilendirilmiştir. Çalışmada görüldüğü gibi, AÇR sentezinde kullanılan MAA miktarı arttıkça, önce büyük bir ortalama partikül boyutuna sahip olan polimerler, daha sonra bimodal yapıya geçiş görülmüştür. Sonrasında dağılım dar ve küçük tane boyutuna ulaşmıştır. Hacimsel olarak partikül dağılımının manipüle edilmesi ile bimodal yapılar sentezlenmiş ve böylelikle yüksek katı ve düşük viskoziteye sahip polimerler sentezlenmiştir. Yüksek solid miktarına sahip olan polimerlerin, ihtiva ettiği su miktarının az olması nedeniyle daha hızlı kuruduğu gözlenmiştir. Ayrıca, AÇR ve polimer sentezlerinde kullanılan monomerlerin hidrofobitesi arttıkça, kurumanın hızlandığı, bunun yanı sıra Tg değerinin kuruma üzerine çok fazla etki etmediği gözlenmiştir.

Çalışmanın devamı niteliğinde, hazırlanan bimodal polimerik ürünlerin viskoziteleri üzerine küçük ve büyük partiküllerin boyutlarının oranının ve yine bunların hacimsel fraksiyonlarının etkisinin incelenmesi planlanmakta, ayrıca sentezlenen ürünlerin gelecekte matematiksel ifadelerin çıkarılmasının ürünlerin kullanım alanının genişlemesine katkı yapacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Jovanovic, R. and Dubé, M.A., 2004, Emulsion Based Pressure Sensitive Adhesives: A Review, *Journal of Macromolecular Science*, 44, 1–51.

2. Chern, C.S., 2006, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Progress in Polymer Science*, 31, 443–486.

3. Moraes, R.P., 2011, *High Solids Content Bimodal Latex for Paper Coating Applications*, Ph.D. thesis, Queen‘s University.

4. Benedek, I. and Feldstein, M.M.**,** 2009, *Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products*, CRC Press, London.

5. Varanese, D.V., 1993, Fundamentals of Selecting Pressure-Sensitive Adhesives, *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*, 32-44.

6. Holmberg, K., Bo, J. and Kronberg, B.**,** 2002, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, London, ISBN: 0-471-49883-1.

7. Nakayama, Y., 1972, Emulsifiers for emulsion polymerization of vinyl monomers, *US3880793A.*

8. Napper, D. H., 1983, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, New York.

9. Blank, W. J., Layman, R. E., 1979, Surfactant-free polymer emulsion coating composition and method for preparing same ,*US 4151143.*

10. Sheng-Liang Tsaur., 1989,Resin-fortified emulsion polymers and methods of preparing the same ,*US 4820762A.*

11. Keinhlbauch, R. A., ShengLiang, T., 1989, Resin-fortified emulsion polymers and methods of preparing the same, *US 4839413.*

12. Sheng-Liang, T., 1990, Resin-fortified emulsion polymers and methods of preparing the same, *US 4954558.*

13. Guyot, A., Chu, F., Schneider, M., Graillat, C., McKenna, T. F., 2002, High solids content emulsions. II. Preparation of seed latices ,*Prog. Polym. Sci.* , 27, 573.

14.. Amaral, M., van Es, S., Asua, J. M., 2004, Unimodal Particle Size Distribution Latexes: Effect of Reaction Conditions on Viscosity and Stability at High Solids Content, *Macromol. Theory Simul.* , 13, 107.

15. Jinescu, V.V., 1974, The rheology of suspension. *Int Chem Eng. ;*14(3), 397–420.

16. Goodwin, J.W., 1990, *The rheology of polymer colloids*., . An introduction to polymer colloids, In: Candau F, Ottewill RH, editors., NL: Kluwer;Amsterdam, 209–23

17. Bicerano, J., Douglas, J.F., Brune, D.A., 1999, Model for the viscosity of particle dispersions., *Macromol Chem Phys,* 39, 561–642.

18. Schneider, M., Claverie, J., Guyot, A., McKenna, T.F., 2002, High solids content emulsions. Part I. A study of the influence of the particle size distribution and polymer concentration on viscosity, *J Appl Polym Sci ,* 10, 1878–1896

19. Greenwood, R., Luckham, P.F., Gregory, T., 1997, The effect of diameter ratio and volume ratio on the viscosity of bimodal suspensions of polymer latices., J Colloid Interface Sci, 191.

20. Greenwood, R., Luckham, P.F., Gregory, T., 1998, Minimizing the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions, Colloids Surf., 144, 139.

21. Kemmere, M.F., Meuldjik, J., Drinkenburgh, A.H., German, A.L., 1998, Rheology and flow during high solids emulsion polymerisation of styrene, Polym React Engng, 6, 243.

22. Peters, A., Overbeek, G.C., Buckman, A.J.P, Padget, J.C., Annable, T., 1996, Bimodal dispersions in coating applications, Prog Org Coat, 29, 183–94.

23. Sadler, L.Y., Sim, K., 1991, Minimize solid–liquid mixture viscosity by optimizing particle size distribution, Chem Engng Prog, 69.

24. Berend, K., Richtering, W., 1995, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Colloid Surf., 101-119.

25. Richtering, W., Berend, K., 2007, Dynamics of monodisperse and bidisperse polymer latices, Prog Colloid Polym Sci., 79-84.

26. Kenneth, L.H., Roland, H.P., 1978, High solids latexes, US4130523A.

27. Chu, F., Graillat, C., Guyot, A., 1998, High solid content multisized emulsion copolymerization of styrene, butyl acrylate, and methacrylic acid, J Appl Polym Sci., 13, 2667.

28. Tang, C.B., Chu, F., 2001, Semicontinuous emulsion polymerization of styrene–butyl acrylate–methacrylic acid with high solid content, J Appl Polym Sci. , 10, 2352.

29. Min, K.W., Gostin, H.I., 1979, Simulation of semi-batch polymerization reactors for polyvinyl chloride system, Ind Eng Chem Prod Res., 16, 272.

30. Chu, F., Guillot, J., Guyot, A., 1998, Study of poly(St/BA/MAA) copolymer latexes with trimodal particle size distribution, Polym Adv Technology, 9, 844.

31. Chevalier, Y., Pichot, C., Graillat, C., Joanicot, M., Wont, K., Maquet, J., Lindner, P., Cabane, B., 1992, Film formation with latex particles, Colloid Polym Sci., 270, 806-821.

32. Joanicot, M., Wong, K., Richard, J., Maquet, J., 1993, Ripening of cellular films, Macromolecules, 26, 3168-3175.

33. Joanicot, M., Wong, K., Maquet, J., Chevalier, Y., Pichot, C., Graillat, C., Lindner, P., Rios, L., 1990, Ordering of latex particles during film formation. Prog. Colloid Polym. Sci., 81, 175-183.

34. Eckersley, S.T., Rudin, A., 1994, Drying behavior of acrylic latexes, Prog. Org. Coating, 23, 387-402.

35. Keddie, J.L., Meredith, P., Jones, R.A.L., Donald, A.M., 1995, Kinetics of film formation in acrylic latices studied with multiple angle-of-incidence ellipsometry and environmental SEM, Macromolecules, 28, 2673-2682.

36. Crowley, T.L., Sanderson, A.R., Morrison, J.D., Barry, M.D., Jones, N., Rennie, A.R., 1992, Formation of bilayers and plateau borders during the drying of film-forming latices as investigated by small-angle neutron scattering, Langmuir , 8, 2110-2123.

37. Bonnet-Gonnet, C., Belloni, L., Cabane, B., 1994, Osmotic pressure of latex dispersions, Langmuir, 10, 4012-4021.

38. Kuo, P.L., Chen, C.J., 1993, Functional polymers for colloidal applications. V. Novel behavior of polymeric emulsifiers in emulsion polymerization, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 99-111.

39. Astafieva, I., Zhong, X.F., Eisenberg, A., 1993, Critical micellization phenomena in block polyelectrolyte solutions, Macromolecules, 26, 7339-7352.

40. Wang, T.K., Iliopoulos, I., Audebert, R., Shalaby, S., 1991, Water-Soluble Polymers, ACS Symposium Series, 467, 218.

41. Omi, S., Iso, M., Tajima, R., Kaneko, K., Takesue, M., 1994, Why are random copolymers of styrene and acrylic acid effective as stabilizers for nonaqueous dispersion polymerization of styrene, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 32,571-574.

42. Piirma, I., 1992, Polymeric Surfactants, Surfactant Science Series, Dekker, New York.

43. Coen, E., Lyons, M. R. A., Gilbert, R. G., 1996, Effects of Poly(acrylic acid) Electrosteric Stabilizer on Entry and Exit in Emulsion Polymerization, Macromolecules, 29, 5128.

44. Ho, K. M., Li, W. Y., Lee, C. H., Yam, C. H., Gilbert, R. G., 2010, Mechanistic study of the formation of amphiphilic core–shell particles by grafting methyl methacrylate from polyethylenimine through emulsion polymerization, Polymer, 51, 3512-3519.

45. Li, P., Zhu, J., Sunintaboon, P., Harris, F. W., 2002, New route to amphiphilic core-shell polymer nanospheres : Graft copolymerization of methyl methacrylate from water-soluble polymer chains containing amino groups, Langumir, 18, 8641-8646.

46. Lee, D. Y., Kim, J. H., 1998, Preparation of small- sized carboxylated latexes by emulsion polymerization using alkali- soluble random copolymer, J. Appl. Polym. Sci. 69, 543-550.

47. Lee, D. Y., Kim, J. H., Min, T. I., 1999, Colloid & Surface, J. Appl. Polym. Sci., 153, 89.

48. Wu, Z., Zhang, Z., 2007, Poly(methyl acrylate) and copolymer of acrylic acid and butyl acrylate prepared by γ- irradiation in the presence of 1,1- diphenylethene: Synthesis and application in emulsion polymerization, J. Appl. Polym. Sci., 105, 3492-3499.

49. Peck, A. N. F., Ausa, J. M., 2008, Kinetics of Electrosterically Stabilized Miniemulsion Polymerization, Macromelecules, 41, 7928.

50. Kato, S., Sato, K., Maeda, D., Nomura, M., 1999, A kinetic investigation of styrene emulsion polymerization with surface active polyelectrolytes as the emulsifier. II: effects of molecular weight and composition, Colloids Surf. , 153, 127-131.

51. Martinez, A., Gonzalez, C., Porras, M., Gutierrez, J. M., 2005, Ceramic particles obtained using nano-emulsions as reaction media, Colloids Surf., 67, 270–271.

52. Nzudie, D. T, Dimonie, V. L., Sudol, E. D., El-aasser, M. S., 1998, Use of styrene-maleic anhydride copolymers (SMA resins) in emulsion copolymerization, J. Appl. Polym. Sci., 70, 2729-2747.

53. Yao, Z., Zhan, J.S., Chen, M.L., Li, B.J., Lu, Y.Y., Cao, K., 2011, Preparation of well-defined block copolymer having one polystyrene segment and another poly(styrene-alt- maleic anhydride) segment with RAFT polymerization, J. Appl. Polym. Sci, 121, 1740-1746.

54. Shao-Xiang, L., Ying-Dong, G., Lu-Mei, L., 2010, Effect of latex conversion on glass transition temperature, Natural Science, 515-518.

55. Duan, G., Chunxiang, Z., Aimei, L., Xujie, Y., Lude, L., 2008, Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template, Nanoscale Res. Lett., 118–122.

56. Vishal Gupta, N., Shiva Kumar, H.G., 2012, Investigation of Swelling Behavior and Mechanical Properties of a pH-Sensitive Superporous Hydrogel Composite, Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 11, 481-493.

57. Niu, B.-J., Urban, W., 1995, Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies ofLatexes. IX. The Effect of Homopolymer and Copolymer Structures on Surfactant Mobility in Sty/BA Latices , Journal of Applied Polymer Science, 56, 377-385.

58. Timothy, A., Urban, W., 1993, Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes. V. The Effects of Copolymer Composition on Surfactant Exudation, Journal of Applied Polymer Science, 47, 1387-1393.

59. Satas, D., 1989, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Van Nostrand Reinhold, New York.

60. John Scheirs, 2000, Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach, John Wiley & Sons, West Sussex.

61. Hosseini, S., Ibrahim, F., Djordjevic, I., Kooleab, L.H. 2014, Polymethyl methacrylate - co-methacrylic acid coatings with controllable concentration of surface carboxyl groups: A novel approach in fabrication of polymeric platforms for potential bio-diagnostic devices, Journal of Applied Polymer Science, 300, 43-50.

62. Metin Balcı, 2005, Basic 1H-13C-NMR Spectroscopy, Elsevier,Ankara.

63. Teodorescu, M., Mîndru, C., Draghicib, C., 2006, Synthesis of poly (methylmethacrylate-co-styrene)-block-polysulfide-block-poly(methylmethacrylate-co-styrene) copolymer by free radical polymerization combined with oxidative coupling, European Polymer Journal, 42, 2247-2253.

64. Wang, M., Ma, Z., Zhu, D., Zhang, D., Yin, W., 2013, Core-Shell Latex Synthesized by Emulsion Polymerization Using an Alkali-Soluble Resin as Sole Surfactant, J. Appl. Polym. Sci., 128, 4224–4230.

65. Tsaur, S.L., 1989, Resin-Fortified Emulsion Polymers and Methods of Preparing The Same, US4820762A.

66.Frazee, GT, 1989, Aqueous pressure sensitive adhesive compositions, US4879333A.

67. Frazee, GT, 1990, Pressure Sensitive Adhesive Compositions, US4923919A.

68. Keddie, J. L., Routh, A. F., 2010, Fundamentals of Latex Film Formation, Dordrecht, The Netherlands.

69. Kimber, J. A., Gerst, M., Kazarian, S. G., 2014, Fast Drying and Film Formation of Latex Dispersions Studied with FTIR Spectroscopic Imaging, Langmuir, 30, 13588-13595.

70. Croll, S. G., 1986 , Drying of Latex Paint, Journal of Coatings Technology , 58, 41–49

71. Vanderhoff, J. W., Bradford, E., Carrington, W. K., 1973, The transport of water through latex films. J. polym. sci., C Polym. symp. 41, 155–174.

72. Schallamach , A., 1952, Abrasion of rubber by a needle. J. Polym. Sci., 9:385-404.

73. Eckersley, S.T., Rudin, A., 1990, Mechanism of film formation from polymer latexes, J. Coat. Tech., 62, 89-100.

74. Jensen, D.P., Morgan, L.W., 1991, Particle size as it relates to the minimum film formation temperature of latices, J. Appl. Polym. Sci., 42, 2845-2849.

75. Unzue, M.J., Urretabizkaia, A., Asua, J.M., 2000, Maximizing Production Rate and Scrub Resistance of Vinyl Acetate VeoVa10 Latexes, J. Appl. Polym. Sci., 78, 475–485

76. Kirsch, S., Pfau, A., Frechen, T., Schrof, W., Pfohler, P., Francke, D., 2001, Scrub Resistance of Highly Pigmented Paints: A Study on Abrasion Mechanisms of Different Scrub Techniques, Prog. Org. Coat., 43, 99–110

77. Wu, W., Severtson, S., Miller, C., 2016, Alkali-soluble resins (ASR) and acrylic blends: influence of ASR distribution on latex film and paint properties, J. Coat. Technol., 13, 655–665

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Mahir KAPLAN
Doğum Yeri	Edirne
Doğum Tarihi	10.05.1985
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0683192187
E-Posta Adresi	mahirkaplan2001@yahoo.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	14.06.2007

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı

Makale ve Bildiriler
Kaplan, M., Kasgoz, H., 2011, Hydrogel nanocomposite sorbents for removal of basic dyes, *Polymer Bulletin*, 67,1153-1168.